PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 15. 1. August 1919. 20. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 17 am 10. August 1919.

INHALT:

Originalmitteilungen:
H. Baerwald, Eine praktische Anwendung der Methode des zentralen Feldes zur Bestimmung von Elektronen-Austrittsgeschwindigkeiten. S. 337.
H. Bauer, Bemerkung zu Ph. Franks Abhandlung „Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion". S. 339.
K. Kähler, Strahlungs- und Helligkeitsmessungen in Kolberg während der Sonnenfinsternis vom 21. August 1914. S. 340.
O. Meißner, Weitere Bemerkungen zur Ostwaldschen Farbenlehre. S. 344.
S. Wiesner, Über gewisse an den Bewegungsgleichungen durchgeführte Eliminationen. S. 346.
A. Žáček, Eine Methode zur Messung von Wechselstromfrequenzen. S. 348.

Zusammenfassende Bearbeitungen:
R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik. (Fortsetzung.) S. 350.

Besprechungen:
W. Ostwald, Beiträge zur Farbenlehre. I. S. 357.
W. Ostwald, Die Farbenlehre. S. 357.
W. Ostwald, Die Farbenfibel. S. 357.
W. Ostwald, Goethe, Schopenhauer und die Farbenlehre. S. 357.

Vorlesungsverzeichnis f. das Sommersemester 1919. S. 360.
Tagesereignisse. S. 360.
Personalien. S. 360.
Angebote. S. 360.
Gesuche. S. 360.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eine praktische Anwendung der Methode des zentralen Feldes zur Bestimmung von Elektronen-Austrittsgeschwindigkeiten.

Von H. Baerwald.

1. In einer demnächst erscheinenden Arbeit über die von langsamen positiven Strahlen ausgelösten Elektronen, ihre Mengen und Geschwindigkeitsverteilungen, habe ich die zuerst von Lenard[1]), später auch von einem seiner Schüler[2]) benutzte Methode, mittels eines isoliert eingeführten und von den primären Kathodenstrahlen geschützten Ringes das Einsetzen der Sekundärstrahlung in Gasen festzustellen, angewandt, um auch die aus Metallen im höchsten Vakuum austretenden Elektronenmengen bis zur Grenzgeschwindigkeit der Primärstrahlung, d. h. bis zu ihrem Beginn, zu verfolgen. Fr. Mayer hat a. a. O. betont, daß es zur Vermeidung von Störungen, also aus praktischen Gründen, nötig sei, den Ringauffänger möglichst dünn zu machen. Ich möchte hier darauf aufmerksam machen, daß, wenn man diese Forderung zum Prinzip erhebt, man zu einer Methode kommt, um nicht bloß Mengen, sondern auch Austrittsgeschwindigkeiten von Elektronen zu messen, und daß diese Methode alle Kennzeichen und Vorteile derjenigen des zentralen Feldes hat. Ich habe in meiner oben erwähnten Mitteilung hierauf schon hingewiesen. Im Interesse der Nutzbarkeit und experimentellen Bequemlichkeit sei aber hier noch besonders gezeigt, daß die Methode des isolierten Ringes, sofern er dünn ist, eine Verwirklichung des zentralen Feldes ist.

2. In den beliebig gestalteten, metallisch geschützten Raum innerhalb der Hülle H (Fig. 1) trete von A aus ein Primärstrahlbündel ein. Es schneidet aus H die beiden Stücke Fa und Fe heraus, welche, wenn der Primärstrahl die dazu nötige Grenzgeschwindigkeit überschritten hat, zur Quelle sekundärer Elektronenemission werden. Diese Emission wird in idealer Unordnung völlig diffus nach allen Richtungen den Raum erfüllen, und in jeder, von einem Punkte der strahlenden Flächenstücke ausgehenden Richtung wird, bei vorhandener Geschwindigkeitsverteilung, jede der möglichen Geschwindigkeiten vorkommen.

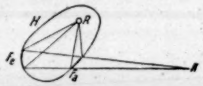


Fig. 1.

Führen wir nun in die Hülle H den punktförmigen, im Verhältnis zu den Raumdimensionen sehr kleinen Auffänger R ein, so führt uns die Überlegung dazu, daß in diesem Auffänger das Mittel gegeben ist, um die wahre Geschwindigkeitsverteilung, ohne besondere Reduktion oder Korrektur, zu bestimmen.

3. Nehmen wir höchstes Vakuum an, so wird von jedem Punkte der Flächen Fa und Fe nur die nach R zielende Richtung an R ankommen können. Abbremsung durch gegengeschaltetes Potential an R ermittelt also keine Komponenten, sondern wahre Geschwindigkeiten. Dies gilt für gerade wie für gekrümmte an R endigende Bahnen.

4. Punkt R nimmt von der Gesamtemission nur einen kleinen Betrag auf, aber in diesem sind die Geschwindigkeiten ebenso verteilt wie in der Gesamtmenge. Man sieht dies ein, wenn man die Emission eines einzelnen Punktes der strahlenden Flächen Fa und Fe betrachtet.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8, 188, 1902.
2) Fr. Mayer, Ann. d. Phys. 45, 8, 1914.

Dieser Punkt wird in der Richtung auf R jede der vorkommenden Geschwindigkeiten in zeitlichem Nacheinander so oft in der Zeiteinheit ausstrahlen, wie sie in räumlichem Nebeneinander in der Gesamtmenge vorkommen. Denn aus der Summe der Strahlung der Einzelpunkte setzt sich die Gesamtmenge in der Zeiteinheit zusammen.

5. Aus Nr. 4 sehen wir, daß wir es mit einer Art Umkehrung des zentralen Feldes in seiner gewöhnlichen Form zu tun haben. Normalerweise, wie in lichtelektrischen Arbeiten[1]) üblich, wird das Zentrum bestrahlt, und die Hülle dient als Auffänger. Hier bekommt man die Gesamtmenge der Elektronenemission und aus ihr die Geschwindigkeitsverteilung so, wie sie in dieser Gesamtmenge in räumlichem Nebeneinander besteht.

Bei unserer Umkehrung des Normalfalles wird die Hülle, bzw. ein Teil der Hülle bestrahlt und das Zentrum dient als Auffänger. Dieser Auffänger bekommt nur einen Teil der sekundären Gesamtemission. Aber aus diesem Teil läßt sich die Geschwindigkeitsverteilung ebenso ermitteln, wie aus der Gesamtmenge, weil die Geschwindigkeitsverteilung in einem Punkte im Innern der Hülle für eine beliebige Richtung und für eine bestimmte Zeitstrecke im Gleichgewicht mit der Geschwindigkeitsverteilung in demselben Punkte für alle möglichen Richtungen in derselben Zeit sein muß, oder, wie es in Nr. 4 ausgedrückt war, weil jeder einzelne strahlende Punkt innerhalb einer gewissen Zeit die von ihm gespendete Elektronenmenge in zeitlichem Nacheinander nach derselben Geschwindigkeitsverteilung hergibt wie sie der Gesamtmenge aller strahlenden Punkte in einem Augenblicke entspringt. Gerade auf diesem Satze eben beruht die Umkehrbarkeit des Strahlungsvorganges zwischen Zentrum und Hülle in der Methode des zentralen Feldes.

6. Welcher Fall der praktischere ist, wird von dem gewollten Zweck aus entschieden werden müssen. Ist das Zentrum der Strahler, so erhält man zwar die Gesamtmenge der Sekundäremission, hat aber, da das Zentralstück aus prinzipiellen Gründen klein gehalten werden muß, mit einer beschränkten Gesamtmenge zu rechnen. Ist die Hülle, oder ein Teil von ihr, der Strahler, so bekommt man im Zentrum als Auffänger zwar nur einen Teil der Gesamtmenge, dafür aber ist diese beträchtlich größer als im ersten Falle.

Auch hier wird also Reziprozität herrschen. Es wird also wesentlich das Gebot der Praxis ausschlaggebend sein. In praktischer Beziehung fällt es aber zugunsten unserer Umkehrung, also des Falles, daß die Hülle Strahler ist, ins Gewicht, daß sein Prinzip auch gewahrt bleibt, wenn man das ganze Gebilde der Fig. 1 um die Achse des Primärstrahlenbündels A rotieren läßt. Dann wird aus dem Punkt R ein dünner Ring und aus der Hülle ein im wesentlich zylindrischer, einfach zusammenhängender Raum, wobei es nichts ausmacht, ob in diesem Raum noch einzelne Konstruktionsteile hineinragen. Das Prinzip des neutralen Feldes bleibt gewahrt, weil in jedem Punkte des Ringes die Kraftlinienbündel zentral zusammenlaufen, die Ausdehnung ihrer Quellen an der Hülle praktisch sehr groß zur Ausdehnung ihrer Senken im Ringzentrum ist.

7. Was in diesen Ausführungen von geradlinigen Elektronenbahnen zwischen Hülle und Ring gesagt ist, gilt nach Nr. 3 auch von gekrümmten. Daher würden die Bestimmungen der Geschwindigkeitsverteilung in Gasen in ihrem Vergleich mit der im Vakuum möglicherweise ebenso Rückschlüsse auf den Energieaustausch zwischen Elektronen und Gasatomen gestatten, wie die Versuche von J. Franck und G. Hertz an homogenen langsamen Kathodenstrahlen.

8. Ebenso bleibt die Methode anwendbar, wenn die Erregung der Sekundärstrahlung statt durch Wellenstrahlung, durch langsame Kathodenstrahlen geschieht, die sich unter die Sekundärstrahlung mischen. Hier findet einfache Überlagerung beider Mengen statt (Fig. 2); über die

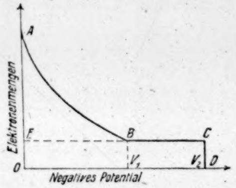


Fig. 2.

durch das Potential V_2 abgebremste homogene Primärstrahlenmenge $OECD$, welche durch Reflexion und Rückdiffusion an R ankommen kann, lagert sich die durch V_1 vollständig abgebremste sekundäre Emission ABC in ihrer Geschwindigkeitsverteilung, beide aus der Integralmengenkurve $ABCD$ durch Differentiation leicht trennbar.

Tritt durch den Vorgang der Reflexion und Rückdiffusion eine Geschwindigkeitsverteilung in der primären Kathodenstrahlmenge hinzu,

1) O. W. Richardson u. K. T. Compton, Phil. Mag. **24**, 575, 1912; C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **45**, 769, 1121, 1914.

so trübt sich das Bild, und die Trennung der primären und sekundären Elektronenmengen kann unmöglich werden, wenn nicht ihre Trennung durch anderweitige Variation der Versuchsbedingungen gelingt. Schnelle Primärstrahlung dürfte die Trennung auch in diesem komplizierten Falle erleichtern.

9. Geschieht die Auslösung der Elektronen durch langsame oder schnelle positive homogene Strahlung, so führt die Methode des umgekehrten zentralen Feldes ebenfalls zum Ziel. Diesen Fall habe ich in meiner anfangs erwähnten Arbeit realisiert. Auch hier superponiert sich die reflektierte positive Menge der sekundären negativen.

Nur kann der Fall graphisch nicht so wie in Fig. 2 dargestellt werden; denn gemessen an einem für Elektronen bremsenden Potential haben die positiven Teilchen negative Geschwindigkeiten, für die Fig. 2 keine Darstellung zuläßt.

Die positiven Mengen tilgen aus der sekundären Emission ein Quantum, in welchem die Geschwindigkeiten ebenso wie in der ungeschwächten Menge verteilt sind. Statt Kurve *a* (Fig. 3) nehmen wir Kurve *b* auf, in der die

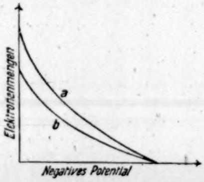


Fig. 3.

Ordinaten jeweils in ihrer Länge ein proportionales Stück gekürzt sind. Das Bild der Geschwindigkeitsverteilung bleibt ungetrübt.

Wird die Geschwindigkeit des primären Teils durch Reflexion inhomogen, so ist dies für die Neutralisierung der äquivalenten Elektronenmenge in diesem Falle gleichgültig, und obige Überlegung bleibt bestehen. Eher könnte das zunehmende negative Potential an R allmählich auch solche Teilchen an R ziehen, die sonst nicht auf den Ring hin gerichtet waren, und so das Bild zuungunsten der höheren sekundären Geschwindigkeiten trüben. Versuche haben gezeigt, daß dies nicht in merkbarem Betrage der Fall sein kann.

10. Die Einfachheit der Anordnung stellt die Methode des zentralen Feldes in ihrer Umkehrung neben alle anderen. In der Ergiebigkeit der sekundären Mengen dürfte sie die ursprüngliche Form wohl überragen. Der Vorteil, daß sie ohne weiteres wahre Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsverteilungen gibt, räumt ihr den Vorrang vor der Methode des homogenen Feldes ein[1]).

1) Siehe auch A. Becker, Ann. d. Phys. **58**, 393—473, 1919.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule. 3. Mai 1919.

(Eingegangen 9. Mai 1919.)

Bemerkung zu Ph. Franks Abhandlung „Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion" (diese Zeitschr. 19, 516, 1918).

Von Hans Bauer.

In § 3 des im Titel zitierten Aufsatzes untersucht Ph. Frank, dem Gedankengange Fouriers über das Fortschreiten des Temperaturmaximums bei der Wärmeleitung folgend, die Fortpflanzung des Konzentrationsmaximums bei der Diffusion einer Substanz, deren sämtliche Teilchen zu Beginn des Vorganges in einer Ebene ($x = 0$) versammelt sind, oder in nichtatomistischer Ausdrucksweise: bei der Diffusion einer unendlich dünnen Lösungsschichte. Bedeutet x die vom Konzentrationsmaximum durchlaufene Strecke, t die dabei verflossene Zeit, D den Diffusionskoeffizienten, so besteht zwischen diesen Größen die Beziehung:

$$x^2 = 2Dt. \qquad (1)$$

Es liegt nun die Frage nahe, ob es nicht auch im Falle der Diffusion einer unendlich langen Lösungssäule von konstanter Konzentration in eine angrenzende unendlich lange Flüssigkeitssäule (zweiter Idealfall) eine physikalisch bemerkenswerte Stelle im Verlaufe des Diffusionsvorganges gibt, welche gleichfalls der Bedingung (1) genügt, wenn wir x und t auf diese Stelle beziehen. Es ist leicht zu sehen, wie die folgende einfache Rechnung zeigt, daß in diesem Falle an die Stelle des Konzentrationsmaximums das maximale Konzentrationsgefälle tritt.

Wir bedienen uns zu diesem Nachweise des in § 2 der genannten Abhandlung — Gleichung (18) — gegebenen Ansatzes für die Konzentration

$$w(x,t) = \frac{n}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{0} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{4Dt}}\, d\alpha, \qquad (2)$$

wo n die konstante Anfangskonzentration der Lösung bezeichnet. Für das Konzentrationsgefälle ergibt sich daraus

$$\frac{\partial w}{\partial x} = \frac{-n}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{0} \frac{x-a}{2Dt} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{4Dt}} d\alpha = \qquad (3)$$

$$= -\frac{n}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Fragen wir nun nach jener Zeit t, zu welcher $\frac{\partial w}{\partial x}$ für einen bestimmten Wert von x seinen Maximalwert erreicht, so haben wir die Bedingung zu erfüllen:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t\, \partial x} = 0^{1)}. \qquad (4)$$

Differenzieren wir demgemäß Gleichung (3) partiell nach t, so erhalten wir

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t\, \partial x} = \frac{n}{4\sqrt{\pi D t^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \left(1 - \frac{x^2}{2Dt}\right) = 0, \qquad (5)$$

also die Beziehung (1)

$$x^2 = 2Dt.$$

Das Fortrücken des maximalen Konzentrationsgefälles bei der Diffusion einer unendlich langen Flüssigkeitssäule erfolgt mithin nach demselben Gesetze wie die Fortpflanzung des Konzentrationsmaximums bei der Diffusion einer unendlich dünnen Schichte.

Dieses Ergebnis war vorauszusehen, wenn man bedenkt, daß der absolute Betrag des Konzentrationsgefälles im oben betrachteten Falle, wie Gleichung (3) zeigt, zu jeder Zeit t und für jeden Wert von x mit dem Werte der Konzentration übereinstimmt, wenn wir die unendlich lange Flüssigkeitssäule durch eine unendlich dünne Schicht ersetzen — vgl. die Gleichung (2) in § 1 der genannten Abhandlung. Diese Übereinstimmung erklärt sich daraus, daß sich die Konzentrationsverteilung im Falle der unendlich langen Flüssigkeitssäule als Superpositionswirkung unendlich vieler unendlich dünner Schichten durch Integration bestimmt — siehe Gleichung (2). Daher muß auch der rascheste Anstieg der Konzentration an einer bestimmten Stelle in jenem Augenblicke eintreten, wo das Konzentrationsmaximum der ersten Schichte (zu Beginn des Diffusionsvorganges in der Ebene $x = 0$), welches den „Kopf" des diffundierenden Teilchenschwarmes markiert, daselbst eintrifft[1]).

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß der hier entwickelte Gedankengang auch auf das Fortschreiten des maximalen Temperaturgefälles bei der Wärmeleitung aus einem unendlich ausgedehnten Wärmereservoir in ein angrenzendes unendlich ausgedehntes Medium anwendbar ist.

1) Im Hinblick auf die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$$

kann dafür auch

$$\frac{\partial^3 w}{\partial x^3} = 0$$

geschrieben werden.

1) Ist allgemein $f(x, t)$ eine nach x und t differenzierbare Funktion, für welche $f(\infty, t) = 0$ ist, und bilden wir dazu

$$F(x, t) = \int_{-\infty}^{0} f(x-\alpha, t)\, d\alpha,$$

so gilt offenbar stets die Beziehung:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \int_{-\infty}^{0} \frac{\partial f(x-\alpha, t)}{\partial x} d\alpha = -\int_{-\infty}^{0} \frac{\partial f(x-\alpha, t)}{\partial \alpha} d\alpha = -f(x, t).$$

Jeder zeitliche (oder örtliche) Extremwert von $f(x, t)$ ist daher mit einem Extremwert von $\frac{\partial F}{\partial x}$ verbunden.

Physikalisches Laboratorium der Technischen Hochschule in Wien.

(Eingegangen 18. März 1919.)

Strahlungs- und Helligkeitsmessungen in Kolberg während der Sonnenfinsternis vom 21. August 1914.

Von K. Kähler.

Im Auftrage der Zentralstelle für Balneologie und mit Unterstützung des Preußischen Meteorologischen Instituts wurden von mir seit April 1914 regelmäßige Beobachtungen der Sonnenstrahlung und der Helligkeit am Ostseestrand in Kolberg ausgeführt. Bei dieser Gelegenheit konnte die Sonnenfinsternis vom 21. August 1914 mit einer Reihe von Instrumenten messend verfolgt werden. Infolge meiner jahrelangen militärischen Einberufung ist es jetzt erst möglich, die Ergebnisse dieser Messungen — wie der vorzeitig abgebrochenen Kolberger Gesamtmessungen — zu veröffentlichen.

Die Finsternis dauerte[1]) in Kolberg ($54^\circ 12'$ n. Br. und $15^\circ 37'$ ö. L. v. Gr.) von $12^p\,14$ bis $2^p\,37$ mittlerer Ortszeit und erreichte ihre größte Phase, ausgedrückt in Teilen des Sonnendurchmessers, mit 0,87 etwa um $1^p\,25$ Uhr. Beobachtet wurde auf einem frei gelegenen Bau (Fort Münde):

1. Die Wärmestrahlung der Sonne in

1) Berliner Astronomisches Jahrbuch 1914, S. 403.

g/kal. mit einem Aktinometer von Michelson (Nr. 15), das einige Tage vorher am gleichen Ort mit einem Ångströmschen Kompensationsphyrheliometer (Nr. 150) geeicht war. Dieses war seinerseits an ein in Potsdam als Standardinstrument dienendes Abbotsches Silberscheiben-Phyrheliometer (S. I. 12) angeschlossen.

2. Photoelektrisch die direkte Sonnenstrahlung mit einer argongefüllten Kaliumzelle von Elster und Geitel (Nr. 4055), und zwar wurde außer dem Gesamtausschlag gemessen mit vorgeschaltetem, 2 cm dickem Flintglas, das alle Strahlen unter 400 μμ absorbiert, und mit Grünglas (Schott F 4930), das nicht nur alle Strahlen unter 400 μμ, sondern auch noch einen großen Teil der längeren Wellen verschluckt, ungefähre Grenze 500 μμ.

3. Die direkte ultraviolette Strahlung der Sonne ebenfalls in relativem Maß mit einer Zinkzelle von Elster und Geitel (Nr. 4257), und zwar elektrometrisch mit Wulfelektrometer.

4. Die Helligkeit („Ortshelligkeit") einer frei gelegenen Milchglasscheibe in Hefnermeterkerzen mit dem Weberschen Photometer (Nr. 679) in Rot (Schott F 4512), Grün (Schott F 4930) und Blau (Schott F 3873).

Der 21. August war in den Mittagsstunden in Kolberg fast wolkenlos, jedoch etwas dunstig und der Himmel nur mattblau. Es war jedenfalls, wie ja meistens im Hochsommer, kein guter Strahlungstag, der also nicht allzu hohe Werte der Sonnenstrahlung, vor allem nicht der blauvioletten und ultravioletten Strahlen aufwies. Die Sonne blieb aber während der ganzen Dauer der Erscheinung frei. Zu Beginn waren am Himmel im NW kleine Cirrusschleier und am S-Horizont einige Cumuli, die zusammen knapp ein Zehntel des Himmels bedeckten und nicht einmal die Ortshelligkeit erhöht haben dürften. Diese schwache Bewölkung nahm während der Finsternis noch ab. Die Cirren verschwanden etwa um 1 Uhr ganz und die schwachen Cumuli lösten sich in Fracto-Cumuli auf.

Nachdem vormittags die Werte bei 25°, 30° und 35° Sonnenhöhe und mittags die höchsten Werte festgelegt worden waren, wurden während der Finsternis so oft als möglich alle Instrumente nacheinander abgelesen. Die Tabellen I bis IV enthalten die Ergebnisse. Die Zahlen bei der Kaliumzelle sind Skalenteile des Galvanometers. Dabei ist, weil beim Grünfilter eine größere Blende vor der Zelle benutzt worden ist, die Zahlenreihe $> 500\,\mu\mu$, um eine Vergleichbarkeit mit den Werten $< 400\,\mu\mu$ und $> 400\,\mu\mu$ zu ermöglichen, durch 4 zu dividieren. Bei der Zinkzelle sind die mitgeteilten Zahlen die Werte $\frac{1000}{t}$, wobei t die mit der Stoppuhr ermittelte Abfallzeit zwischen 85 und 50 Volt ist. Bei der Ortshelligkeit sind die Verhältnisse grün : rot, blau : rot und blau : grün hinzugefügt. In der Fig. 1 ist der Abfall bei der Wärme-

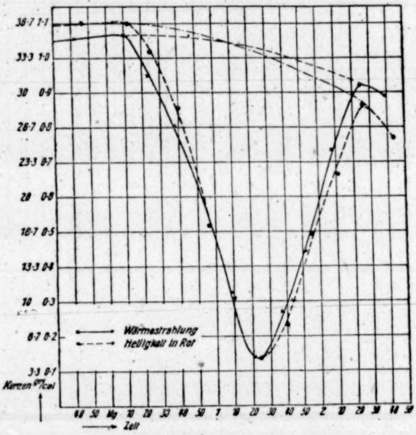


Fig. 1.

strahlung und bei der Ortshelligkeit in Rot dargestellt worden, wobei der Maßstab beider ungefähr gleichgemacht wurde; die Fig. 2 gibt dasselbe für die Wellenlängen $< 400\,\mu\mu$, $> 400\,\mu\mu$ und für die Zinkzelle, wobei wieder der Maßstab der Zinkzelle dem der Strahlung $< 400\,\mu\mu$ angepaßt worden ist.

Um aus den Messungen die Größe der Strahlenschwächung zu berechnen, ist zunächst aus den am Ende der Finsternis gefundenen Werten und den Mittagswerten der bei 44,8°, der Sonnenhöhe zur Zeit der größten Phase, zu erwartende Wert interpoliert worden. Hierbei wurden bei allen Elementen die aus zahlreichen anderen Messungen an Augustnachmittagen festgestellten Kurven unter Berücksichtigung der Eigenarten des Messungstages benutzt. Das ergab für die Wärmestrahlung den Wert 1,030, für die Strahlen $< 400\,\mu\mu$ 48, für die Strahlen $> 400\,\mu\mu$ 36, $< 500\,\mu\mu$ 16, für die ultravioletten 34 und für die Ortshelligkeit in Rot 34,0. Verglichen mit den kleinsten Werten der Tabellen I bis IV erhält man so für die Wärmestrahlung eine Schwächung

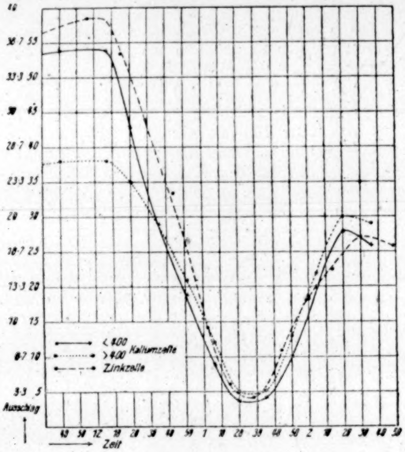


Fig. 2.

von $86^1/_2$ Proz.[1]), bei den Strahlen $< 400\,\mu\mu$ 92, $> 400\,\mu\mu$ 86, $> 500\,\mu\mu$ 84, bei den ultravioletten 91 und bei der Helligkeit in Rot 87 Proz. Bei der Wärmestrahlung und der Ortshelligkeit entspricht also die gemessene Schwächung fast genau der berechneten Verdunkelung der Sonnenscheibe. Beim Grünfilter der Kaliumzelle, wo aber die Beobachtungen schon wegen der kleinen Ausschläge nicht sehr exakt sind, ist sogar der Ausschlag zurzeit der größten Phase größer, als

Tabelle I.

Messungen der Wärmestrahlung mit Michelson.

Ortszeit	Sonnenhöhe	g/kal.
7a 56	25°	0,906
8a 30	30°	0,947
9a 13	36°	0,970
11a 42	47,3°	1,053
0p 10	47,4°	**1,067**
0p 23	47,3°	0,950
0p 38	47,0°	0,806
0p 54	46,6°	0,591
1p 9	45,4°	0,327
1p 21	44,8°	0,140*
1p 37	43,9°	0,270
1p 52	42,7°	0,445
2p 8	41,2°	0,734
2p 24	39,6°	0,917
2p 39	37,4°	0,888

1) Vermutlich ist bei der Wärmestrahlung (vgl. Fig. 1) das Minimum noch etwas kleiner als 0,140, so daß sich aus diesem Grunde die Zahl auf 87 erhöht.

Tabelle II.

Messungen mit der Kaliumzelle von Elster und Geitel.

Ortszeit	Sonnenhöhe	$< 400\,\mu\mu$	$> 400\,\mu\mu$	$> 500\,\mu\mu$[1])
7a 56	25°	22	27	13,5
8a 28	30°	26	31	14,5
9a 11	35°	30	33	15,5
11a 40	47,3°	**54**	**38**	**17**
0p 7	47,4°	**54**	**38**	**17**
0p 20	47,3°	43	35	16,5
0p 36	47,0°	29	29	13,5
0p 51	46,6°	19	21	10
1p 6	45,8°	9	12	5
1p 20	45,0°	3,7*	5*	2,5*
1p 35	44,0°	4	5	2,5
1p 50	42,8°	10	13	6,5
2p 5	41,2°	20	22	11
2p 20	39,7°	28	30	14
2p 26	37,6°	26	29	13,5

Tabelle III.

Messungen mit der Zinkzelle von Elster und Geitel.

Ortszeit	Sonnenhöhe	$\frac{1000}{t}$
8 37	32°	21,0
9a 14	36°	21,5
11a 56	47,3°	**39,0**
0p 15	47,3°	35,5
0p 29	47,1°	29,3
0p 44	46,8°	22,6
1p 2	46,3°	9,5
1p 15	45,5°	4,1
1p 28	44,6°	2,7*
1p 44	43,6°	7,3
2p 0	42,4°	12,2
2p 14	40,6°	16,6
2p 30	39,0°	18,0
2p 49	37,0°	17,2

zu erwarten wäre. Dagegen ergibt sich ein zu geringer Ausschlag, also eine zu große Schwächung bei den kleinsten Wellenlängen der Kaliumzelle und bei der Zinkzelle.

Süring[2]) fand bei der Finsternis vom 17. April 1912 in Potsdam zu Beginn gute Übereinstimmung zwischen Wärmestrahlung, gemessen mit Ångström, und der berechneten Verdunkelung der Sonne. Von 40 Proz. Verdunkelung an nimmt die Strahlung aber rascher ab als die beleuchtete Fläche. Zurzeit der größten Phase nahten sich Cirren der Sonne, die dann weitere Messungen unmöglich machten. Aus Beobachtungen, die Kron in

1) Bei den Messungen $> 500\,\mu\mu$ war die Blendenöffnung 4 mal so groß als bei $\gtrless 400\,\mu\mu$.

2) R. Süring, Meteorol. Zeitschr. **29**, 440, 1912.

Tabelle IV.

Messungen der Ortshelligkeit mit dem Weberphotometer.

Ortszeit	Sonnenhöhe	Ortshelligkeit in 1000 Meterkerzen			Verhältnis		
		Rot	Grün	Blau	gr/r	bl/r	bl/gr
8a 34	30°	24,6	66	160	2,7	6,5	2,4
11a 46	47,3°	**36,7**	**98**	**208**	2,7	5,7	2,1
0p 12	47,4°	**36,7**	—	—	—	—	—
0p 25	47,2°	33,9	86	208	2,6	6,1	2,4
0p 40	46,8°	28,5	77	188	2,7	6,6	2,4
0p 57	46,6°	17,2	48	115	2,8	6,7	2,4
1p 10	45,6°	10,3	23	74	2,3	7,2	3,2
1p 24	44,8°	4,5*	11,0*	28*	2,4	6,2	2,5
1p 40	43,7°	7,7	21	51	2,7	6,6	2,4
1p 56	42,5°	16,5	35	97	2,1	5,9	2,8
2p 11	41,0°	22,0	56	143	2,5	6,5	2,6
2p 26	39,4°	28,8	75	179	2,6	6,2	2,4
2p 43	37,0°	25,7	66	179	2,6	7,0	2,7

Potsdam bei derselben Finsternis mit dem Glan-Vogelschen Spektralphotometer anstellte, folgert Werner[1]) daß bei der Wellenlänge 651 $\mu\mu$ die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung sehr gut ist; bei 514 $\mu\mu$ ist sie weniger gut und bei 443 $\mu\mu$ die Abweichung am größten. Walter und Goos[2]) erhielten bei Helligkeitsmessungen in Hamburg am 17. April 1912 eine sprungweise Abnahme der Helligkeit zurzeit der größten Phase. Die Kolberger Helligkeitskurve (Fig. 1) verläuft jedoch genau so stetig wie alle anderen Kurven. Lindholm[3]) hat durch dauernde Messungen mit dem Ångströmschen Phyrheliometer während der Finsternis vom 21. August 1914 in Stockholm nachgewiesen, daß die Schwächung der Wärmestrahlen anfangs und am Ende kleiner, um die Zeit der größeren Phasen größer ist als die Bedeckung der Sonnenscheibe durch den Mond, die er nach Angaben der Stockholmer Sternwarte genau berechnet. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, daß die Sonnenmitte stärker strahlt als der Sonnenrand, und zwar ist, wie Abbot[4]) gezeigt hat, bei den kürzeren Wellenlängen der Unterschied viel größer als bei den längeren. Bei den Wellenlängen $< 400 \mu\mu$ strahlt beispielsweise die Sonnenmitte zwei- bis dreimal so stark als der Rand, bei der Wellenlänge 1000 $\mu\mu$ nur um etwa 30 Proz. mehr. Die Abweichung bei den Kolberger Messungen mit der Kalium- und Zinkzelle erklärt sich also aus dieser Eigenschaft. Wenn sie bei den größeren Wellenlängen der Kolberger Beobachtungen nicht zum Ausdruck kommt, so liegt das wahrscheinlich an der Kleinheit des Effekts. Auch bei Lindholm betrug er zur Zeit der größten Phase nur 1 Proz.; vor- und nachher war er allerdings etwas stärker. Die Kolberger Messungen sind bei einem Einzelelement nicht zahlreich genug, um eine genauere Verfolgung zu gestatten. Außerdem wird die Berechnung erschwert durch eine Trübung der Atmosphäre, die, wie eingangs erwähnt, zwar schon morgens und mittags vorhanden war, die aber in den Nachmittagsstunden, also gerade während der Finsternis, stärker wurde und noch abends und am nächsten Morgen Gewitter und Regen zur Folge hatte. Zu erkennen ist diese Trübung vor allem daran, daß die Werte nach der Sonnenfinsternis bei allen Elementen bedeutend tiefer liegen als bei den gleichen Sonnenhöhen am Vormittag. Lindholms Stockholmer Messungen zeigen eine solche Trübung nicht.

Vergleicht man die kleinsten Werte, die bei der Finsternis gemessen wurden, mit den Mittagswerten, so ergibt sich bei allen Elementen eine Schwächung etwa auf den achten Teil. Nur bei den Wellenlängen $< 400 \mu\mu$ der Kaliumzelle und bei der Zinkzelle ist diese Schwächung fast doppelt so groß. Das liegt zu einem großen Teil an dem anders gearteten Tagesgange dieser Wellenlängen, den man bei der Fig. 2 ungefähr durch Verbinden der Mittags- mit den Endwerten erhält. Bei der Ortshelligkeit werden anscheinend alle Farben in gleicher Weise geschwächt. Im Mittel ändert sich z. B. das Verhältnis grün zu rot

1) A. Werner, diese Zeitschr. **13**, 719, 1912.
2) B. Walter u. F. Goos, diese Zeitschr. **13**, 564, 1912.
3) F. Lindholm, Eclipse totale du soleil du 20—21 août 1914, III, 1; Stockholm 1919.
4) C. G. Abbot, F. E. Foyle u. L. B. Aldrich, Annals of the Astrophysical Observatory of Smithsonian Institution III, 159, Washington 1913.

nicht wesentlich. Dabei ist zu beachten, daß an und für sich schon die Einstellungen in Grün, und vor allem in Blau nicht so genau sind als in Rot. Außerdem erforderten die Beobachtungen eine gewisse Zeit, während welcher die Helligkeit nicht konstant bleibt, so daß aus diesem Grunde die Farbenverhältnisse sich nicht so genau bestimmen lassen wie bei konstanter Sonnenstrahlung.

Potsdam, April 1919.

(Eingegangen 29. April 1919.)

Weitere Bemerkungen zur Ostwaldschen Farbenlehre.

Von Otto Meißner.

1. Die Albedo.

Wie überall, wo es sich um „bezogene", d. h. nicht völlig isoliert im Gesichtsfelde liegende[1]) Farben handelt, die Ostwaldsche Farbenlehre[2]) berufen ist, klärend und schärfend zu wirken, obwohl — oder vielleicht gerade weil! — sie die physiologische Seite der Farbe mehr berücksichtigt[3]), und auch in bezug auf den Begriff der Albedo. Freilich! Unmögliches kann auch die Ostwaldsche Farbenlehre nicht erreichen. Sie bezieht sich, wie ich schon angedeutet, streng nur auf einen „ideal rauhen", d. h. aus lauter („unendlich") kleinen, regellos (d. h. nach dem Zufallsgesetz[4]) verteilten „Elementarspiegeln" bestehenden Körper, wenigstens an der Oberfläche, die aber in der Optik ja auch nicht als mathematische „Fläche" angesehen werden darf. Nicht ideal rauh, vielmehr sehr weit vom „Ideal" entfernt, ist z. B. der Mond: die Berge sind „Rauhheiten", die nicht mehr als klein anzusehen sind, und andererseits tritt an Bergspitzen und im Inneren mancher Krater oft Spiegelreflexion ein.

„Albedo" ist oder soll nun die Reflexionsfähigkeit sein. Da jeder Körper, auch ein Planet, $\gtrless$ farbig ist, kann man auch ihm eine Kennzahl $r \cdot w \cdot s$ zuordnen. Was wäre nun die Albedo? Ist sie gleich oder proportional w? Bei gelblichen Körpern wird man diese Definition als untauglich befinden müssen. $r = 100 - w - s$ (in Prozenten) ist es auch nicht. Einstweilen, bis etwa der Urheber selbst eine andere Definition der Albedo gibt, schlage ich vor:

Die Albedo ist nach der Ostwald-Farbenlehre zu definieren als $100 - s$, also Farbe und Reinheit weniger Schwarzgehalt, oder $= r + w$.

Denn es ist ja $r + w + s = 100$.

Damit ist wohl zum erstenmal eine bequem und doch relativ sicher zahlenmäßig erfaßbare Definition der Albedo gegeben, die sich, wie ich hoffe, bewähren, wenn auch ihre Anwendung auf Himmelskörper nicht leicht sein dürfte; doch das muß ich notgedrungen anderen überlassen.

2. Helligkeitsvergleichungen verschieden gefärbter Körper.

Auch die Helligkeitsvergleichungen verschiedenfarbiger Körper haben den Optikern viel Kopfzerbrechen gemacht. Aus der Ostwaldlehre geht hervor, daß diese Helligkeit von der der grauen Körper prinzipiell verschieden ist, daß es vielmehr sogar erst einer neuen Definition bedarf. Hat ein roter Körper die Kennzahlen $c_1\, w_1\, s_1$, ein blauer $c_2\, w_2\, s_2$, so wird man wieder im Zweifel sein können, ob

$$w_1 = w_2$$

oder

$$s_1 = s_2$$

als Definition der Helligkeitsgleichung anzusehen ist. Letztere Gleichung halte ich für die nicht richtigere, sondern sicher zweckmäßigere[1]). Bemerkenswert ist, wie schon Ostwald[2]) selbst hervorhebt, daß diese Größen von der Individualität des beobachtenden Auges unabhängig, also „absolut" sind — nur die mittleren Fehler sind individuell verschieden! Doch gilt das nur für ein „farbtüchtiges" normales Auge; wie es mit den Farbenblinden steht, sei theoretisch im nächsten Abschnitte kurz erörtert.

3. Farbenblindheit und Ostwaldsche Farbenlehre.

Wie würde sich ein Farbenblinder, sagen wir gleich der Einfachheit halber, ein total Farbenblinder zur Ostwaldschen Farbenlehre verhalten? Er könnte den Farbton r natürlich nicht bestim-

1) Wie z. B. bei der Betrachtung des Spektrums im Spektralapparat.

2) Vgl. meine beiden Aufsätze, diese Zeitschr. 20, 83f. u. 210f, 1919.

3) Ob die „Natur an sich" wie G. Th. Fechner bekanntlich stets gemeint, auch „farbig und tönend" ist, kommt für die Wissenschaft nicht in Frage. Nach Kant-Schopenhauer sind die „primären Qualitäten", eigentlich nur Bewegung u. Ausdehnung, genau so vom Gegensatz Subjekt-Objekt bedingt wie die sekundären Farben usw.

4) Vgl. z. B. Timerding, Die Analyse des Zufalls. Vieweg, Braunschweig, 1915.

1) Nach H. Poincaré sind (in sich logische) Theorien nie wahr oder falsch, sondern zweckmäßig oder nicht. Ebensowenig sind sie gut oder böse. Es gibt keine Werturteile in der Wissenschaft.

2) Beiträge zur Farbenlehre, I.—V. Stück. Abh. Sächs. Ak. d. Wiss. Leipzig, B. G. Teubner, 1917.

men. Wenn ihm dagegen ein passendes Lichtfilter gegeben würde, daß er selbst ja nicht aussuchen könnte, müßte er meines Erachtens den Weiß- und Schwarzgehalt w und s einer Farbe genau so gut (vielleicht genauer) als ein Mensch mit „farbtüchtigen" Augen ermitteln können! Diesbezügliche Versuche habe ich noch nicht anstellen können. Es wäre dies auch mehr Sache der Psychologen.

Dagegen habe ich festgestellt, daß bei der Bestimmung von r, w und s ganz unbefangene mit den bezgl. Studien völlig unbekannte Personen sehr, nahezu die gleichen Ergebnisse erhielten wie ich, sodaß die „persönliche Gleichung" i. a. keinen sehr großen für die Praxis schädlichen Wert annehmen dürfte.

Bei einiger Übung gewöhnt man sich auch leicht daran, c auf einige Nummern, w und s auch einigermaßen sicher zu schätzen. Bei w und s ist aber zu berücksichtigen, daß nach dem Weber-Fechnerschen Gesetze die Unterschiede den Logarithmen proportional empfunden werden: „mittleres" Grau enthält nicht 50 Proz. Weiß, sondern nur 15—20 Proz.!

4. Sprachliches.

Wie schon Ostwald selbst hervorhebt, besteht bezüglich der Farben im Farbkreis ein bemerkenswerter Unterschied. Die „hellen" Farben Gelb bis Orange, die auch bis zur Reinheit von fast 100 dargestellt werden können (Blau und Grün kaum bis über 50!), haben bei Mischung mit Schwarz in den Kultursprachen einen besonderen Namen, im Deutschen: **Braun**. Alle anderen Farben haben bei der Mischung mit Schwarz nur die Bezeichnung dunkelfarbig: dunkelrot, dunkelblau, dunkelgrün.

So hat die Ostwaldsche Farbenlehre sogar zur Sprachwissenschaft Beziehungen. Es lohnt wohl dem genauer nachzugehen, was hier nicht geschehen kann!

Ein Unbefangener wird, wie Ostwald auch schon bemerkte, die erste Hälfte des Farbenkreises entschieden für sozusagen abwechslungsreicher, die zweite für eintöniger halten. In jener unterscheidet man doch wohl — trotz der freilich bemerkenswerten (s. oben!) ausländischen Namen! — außer den Hauptfarben Gelb und Rot noch die Zwischenfarben orange („gold": Ostwald) und Violett (veil: Ostwald[1])). Von 50—100 sind nur Blau und Grün mit ihren „Nuancen", die keinen besonderen Namen haben, denn das von Newton[1]) eingeführte „Indigo" als besondere Farbe zu benennen, wird einem Unbefangenen schwerlich einfallen. Es ist praktisch ein Blau etwa 55c mit viel (> 80 Proz.) Schwarz.

1) Wie mir Herr Dr. Meyer-Saarbrücken vor einiger Zeit freundlichst mitteilte, ist diese Bezeichnung schon vor Ostwald gelegentlich angewandt worden, er hat nicht die Priorität dafür.

5. Eine Rechtfertigung Goethes.

Goethe war bekanntlich ein grimmiger Gegner der Newtonschen Farbenlehre; man darf wohl glauben, daß er der Ostwaldschen weit freundlicher gegenüber gestanden hätte. Daß seine Ausführungen neben groben Fehlern, wie sie einem Dilettanten — und das war Goethe in physikalischer Hinsicht doch — passieren, auch viel Wertvolles enthalten, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie Schopenhauer meinte, ist jetzt schon vielfach, z. B. auch von v. Helmholtz, zugegeben worden. Nun behauptete Newton, daß die Mischung aller Farben im Spektrum[2]) und im rotierenden Farbenkreise, den man wohl allerdings erst später einführte, Weiß gäbe. Dagegen wetterte Goethe:

„Neutonisch Weiß den Kindern vorzuzeigen,
Die pädagogschem Ernst sogleich sich neigen,
Trat einst ein Lehrer auf mit Schwungrads Possen;
Auf selbem war ein Farbenkreis geschlossen.
Das dorlte[3]) nun „Betracht es mir genau!
Was siehst du da? „Nun was ich sehe? Grau!"
„Grau siehst du, grau? Glaubst du, daß ich das leide?!
Weiß, dummer Junge, Weiß! So sagt Mollweide."

Der Junge bzw. Goethe hat natürlich recht: da die Reinheit der Farben nie genau gleich 100 Proz. ist, kann das Resultat kein neutrales, 100 prozentiges Weiß sein, sondern muß soviel Schwarz enthalten, wie das Mittel der Farben hat, also im günstigsten Falle wohl noch 25 Proz., was ja freilich ein helles Grau, aber doch ein deutliches Grau ist; denn als Weiß bezeichnet man allerhöchstens noch gerade ein Grau mit 20 Proz. Schwarz. Meist wird ja aber die Reinheit der Farben auf dem Kreisel, zumal auf der blau-grünen Seite viel kleiner, s also im Mittel bedeutend größer sein.

Jedenfalls: Goethes zitiertes Gedicht wird

1) Aus — — kirchlichen Gründen! Der Heiligkeit der 7-Zahl wegen!

2) Im Spektrum fehlt freilich Purpur (Rot um 35 c herum). Weshalb trotzdem auch der unvollständige Farbkreis des Spektrums Weiß ergibt, hat Ostwald in den „Beiträgen" ausführlich auseinandergesetzt, worauf hiermit verwiesen sei.

3) = drehte sich.

erst durch die Ostwaldsche Farbenlehre gerechtfertigt, zugleich die Möglichkeit für die zahlenmäßige Festlegung der Abweichung vom idealen Weiß gegeben. Man sieht auch hier eine wie außerordentlich vielseitige Anwendbarkeit auf den verschiedensten Gebieten der Ostwaldschen Farbenlehre zukommt.

Potsdam, 25. Februar 1919.

(Eingegangen 28. Februar 1919.)

Über gewisse an den Bewegungsgleichungen durchgeführte Eliminationen.

Von Siegbert Wiesner.

In Verfolgung einer an anderer Stelle ausgesprochenen Überzeugung[1]), daß sich nämlich die Hauptsätze der Wärmelehre als singuläre Lösungen gewisser Differentialgleichungen der Physik ergeben, drängte sich mir die Frage auf, ob jene Eliminationen, durch welche Helmholtz[2]) aus den Lagrangeschen Gleichungen den Energie- und den Entropiesatz gewinnt, nicht zusammenfallen mit den Eliminationen, durch welche aus einer Differentialgleichung ihre singuläre Lösung, falls sie existiert, gewonnen wird, oder anders gesprochen, welche die notwendige Bedingung der Existenz einer singulären Lösung der Differentialgleichungen darstellen. Ich kam zu dem Ergebnis, daß die Helmholtzschen Eliminationen tatsächlich sich mit jenen decken, welche zur singulären Lösung — die Existenz derselben vorausgesetzt — einer gewissen Differentialgleichung führen.

Schon an dem Bau einer Differentialgleichung ist zu erkennen, ob sie eine singuläre Lösung haben kann. Sie muß nämlich in diesem Falle in den Differentialquotienten von höherem als ersten Grade sein. Eine solche Differentialgleichung besitzen wir in der durch Variation des Ausdrucks

$$V = \int_{t_0}^{t} (T - U)\, dt \qquad (1)$$

hervorgehenden nichtlinearen partiellen Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung der Mechanik. T bedeutet hierin die kinetische, U die potentielle Energie. Die Differentialgleichung lautet:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial V}{\partial t} + H\Big(t, q_1, q_2, \cdots q_n, \\ &\frac{\partial V}{\partial q_1}, \frac{\partial V}{\partial q_2}, \cdots \frac{\partial V}{\partial q_n}\Big) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

1) Ostwalds Annalen d. Naturphilosophie. 1911.

2) Helmholtz, Abhandlungen Bd. III, S. 119ff.; Vorlesungen über theoret. Physik Bd. VI, S. 346ff.

Hierin bezeichnen $q_1, q_2 \cdots q_n$ die allgemeinen Koordinaten eines mechanischen Systems; die Funktion H entsteht aus $T + U$, indem man in letzteres t, q_α und

$$\frac{\partial V}{\partial q_\alpha} \, (\alpha = 1, 2 \cdots n)$$

als Veränderliche einführt. Es ergibt sich hierbei, daß

$$\frac{\partial V}{\partial q_\alpha} = \frac{dT}{\partial q_\alpha'} \qquad (3)$$

und daß H nichtlinear ist in den Ableitungen. Eine etwa vorhandene singuläre Lösung der Differentialgleichung (2) wird gefunden, indem man ihre linke Seite nach den Ableitungen differentiiert und mit Hilfe der dadurch gewonnenen Gleichungen einige oder alle Differentialquotienten aus (2) eliminiert. Von $\frac{\partial V}{\partial t}$ sehen wir hierbei ab und betrachten die linke Seite von (2) bloß als Funktion der $\frac{\partial V}{\partial q_\alpha}$. In der Tat kann (2) in eine Gleichung von der Form

$$a + H\left(q_\alpha, \frac{\partial W}{\partial q_\alpha}\right) = 0 \qquad (4)$$

transformiert werden[1]), so daß die Möglichkeit gegeben ist, von $\frac{\partial V}{\partial t}$ abzusehen.

Wir kehren zu (2) zurück und stellen uns, um die $\dfrac{\partial H}{\partial \frac{\partial V}{\partial q_\alpha}}$ zu bilden

$$H = T + U \qquad (5)$$

also weil U von den

$$\frac{\partial V}{\partial q_\alpha} = \frac{\partial T}{\partial q_\alpha'}$$

— bei Voraussetzung eines konservativen Systems — nicht abhängt, T als Funktion der $\frac{\partial V}{\partial q_\alpha}$ dar. Zu diesem Behufe setzen wir die lebendige Kraft ganz allgemein als eine homogene quadratische Form der Geschwindigkeiten an:

$$\begin{aligned} T = {} & q_1' \left[f_{11}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_1' + f_{12}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_2' + \right. \\ & \left. + \cdots f_{1n}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_n'\right] + \\ & + q_2' \left[f_{21}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_1' + f_{22}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_2' + \right. \\ & \left. + \cdots f_{2n}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_n'\right] + \\ & \vdots \\ & + q_n' \left[f_{n1}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_1' + f_{n2}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_2' + \right. \\ & \left. + \cdots f_{nn}(q_1, q_2 \cdots q_n)\, q_n'\right]. \end{aligned} \qquad (6)$$

1) Vgl. z. B. O. Rausenberger, Lehrb. d. analyt. Mechanik, Leipzig 1888, S. 207.

Dabei bedeuten die f_{ik} beliebige Funktionen ihrer Argumente, welche bloß der Bedingung unterliegen, daß die Determinante

$$\begin{vmatrix} f_{11} f_{12} \cdots f_{1n} \\ f_{21} f_{22} \cdots f_{2n} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ f_{n1} f_{n2} \cdots f_{nn} \end{vmatrix} \neq 0 \tag{7}$$

ist. Ferner gilt

$$f_{ik} = f_{ki}. \tag{8}$$

Aus (3) und (6) folgt bei Berücksichtigung von (8)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial q_1} &= 2\,(f_{11}\,q_1' + f_{12}\,q_2' + f_{13}\,q_n' + \cdots f_{1n} q_n') \\ \frac{\partial V}{\partial q_2} &= 2\,(f_{21}\,q_1' + f_{22}\,q_2' + f_{23}\,q_n' + \cdots f_{2n} q_n') \\ &\vdots \\ \frac{\partial V}{\partial q_n} &= 2\,(f_{n1}\,q_1' + f_{n2} q_2' + f_{n3} q_n' + \cdots f_{nn} q_n'). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Führen wir durch (9) an Stelle von q_α' die $\frac{\partial V}{\partial q_\alpha}$ in T ein, was wegen (7) erlaubt ist, so wird der Grad von T in bezug auf die neuen Veränderlichen nicht geändert. Die Auflösung von (9) nach den q_α' ergibt nämlich — unter F_{ik} die Unterdeterminanten von f_{ik} verstanden —

$$\begin{aligned} Dq_1' &= F_{11}\frac{\partial V}{\partial q_1} + F_{12}\frac{\partial V}{\partial q_2} + \cdots F_{1n}\frac{\partial V}{\partial q_n}, \\ Dq_2' &= F_{21}\frac{\partial V}{\partial q_1} + F_{22}\frac{\partial V}{\partial q_2} + \cdots F_{2n}\frac{\partial V}{\partial q_n}, \\ &\vdots \\ Dq_n' &= F_{n1}\frac{\partial V}{\partial q_1} + F_{n2}\frac{\partial V}{\partial q_2} + \cdots F_{nn}\frac{\partial V}{\partial q_n}. \quad (F_{ik} = F_{ki}) \end{aligned} \tag{10}$$

Somit ergibt sich für die lebendige Kraft

$$\begin{aligned} D^2T = &\left(F_{11}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{12}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \right. \\ &+ \left. \cdots F_{1n}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right)\left[f_{11}\left(F_{11}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{12}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots\right) + \right. \\ &+ f_{12}\left(F_{21}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{22}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{2n}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right) + \cdots \\ &+ \left. f_{1n}\left(F_{n1}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{n2}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{nn}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right)\right] + \\ &+ \left(F_{21}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{22}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \right. \\ &+ \left. \cdots F_{2n}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right)\left[f_{21}\left(F_{11}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{12}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots\right) + \right. \\ &+ f_{22}\left(F_{21}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{22}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{2n}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right) + \\ &+ \cdots + \left. f_{2n}\left(F_{n1}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{n2}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{nn}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right)\right] + \cdots \\ &+ \left(F_{n1}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{n2}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \right. \\ &+ \left. \cdots F_{nn}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right)\left[f_{n1}\left(F_{11}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{12}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots\right) + \right. \\ &+ f_{n2}\left(F_{21}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{22}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{2n}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right) + \\ &+ \cdots + \left. f_{nn}\left(F_{n1}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{n2}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{nn}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right)\right]. \end{aligned} \tag{11}$$

Der Inhalt der eckigen Klammer in der ersten Zeile ist aber gleich

$$\begin{aligned} &\frac{\partial T}{\partial q_1'}(f_{11} F_{11} + f_{12} F_{21} + \cdots f_{1n} F_{n1}) + \\ &+ \frac{\partial T}{\partial q_2'}(f_{11} F_{12} + f_{12} F_{22} + \cdots f_{1n} F_{n2}) + \\ &+ \cdots \frac{\partial T}{\partial q_n'}(f_{11} F_{1n} + f_{12} F_{2n} + \\ &+ \cdots f_{1n} F_{nn}) = \frac{\partial T}{\partial q_1'} \cdot D, \end{aligned}$$

da die Klammerausdrücke des zweiten und der folgenden Glieder verschwinden. Analoges gilt für die anderen Zeilen von (11) und es ergibt sich der Wert von T aus

$$\begin{aligned} DT = &\frac{\partial T}{\partial q_1'}\left(F_{11}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{12}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \right. \\ &+ \left. \cdots F_{1n}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right) + \frac{\partial T}{\partial q_2'}\left(F_{21}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{22}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \right. \\ &+ \left. \cdots F_{2n}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right) + \cdots \frac{\partial T}{\partial q_n'}\left(F_{n1}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + \cdots F_{nn}\frac{\partial T}{\partial q_n'}\right). \end{aligned} \tag{12}$$

Hieraus folgen als Bedingungen für die etwa vorhandenen singulären Lösungen von (2) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} F_{11}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{12}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{1n}\frac{\partial T}{\partial q_n'} &= 0 \\ F_{21}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{22}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{2n}\frac{\partial T}{\partial q_n'} &= 0 \\ \vdots \qquad\qquad & \vdots \\ F_{n1}\frac{\partial T}{\partial q_1'} + F_{n2}\frac{\partial T}{\partial q_2'} + \cdots F_{nn}\frac{\partial T}{\partial q_n'} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Hier sehen wir $2n$ Unbekannte q_i und q_i' durch n-Gleichungen verknüpft. Wir können somit n-Unbekannte

$$q_1, q_2 \cdots q_a, q_1', q_2' \cdots q_b,$$

wo

$$a + b = n$$

ist, mit Hilfe der anderen n ausdrücken. Es ergibt sich dadurch eine Fülle von Möglichkeiten, Koordinaten und Geschwindigkeiten aus den Bewegungsgleichungen zu eliminieren. Zu diesen Eliminationen gehören auch diejenigen,

welche von Helmholtz als die Bedingungen von inneren zyklischen Bewegungen gedeutet worden sind und deren Durchführung von den, äußere auf die Systempunkte wirkende Kräfte P_a berücksichtigenden Lagrangeschen Gleichungen aus:

$$-P_a = -\frac{\partial U}{\partial q_a} + \frac{\partial T}{\partial q_a} - \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q_a'} \tag{14}$$

zum zweiten Hauptsatz führt. Deutet man nämlich P_a als den äußeren Druck, der das Volumen zu verkleinern strebt, eliminiert die Koordinate q_b und führt ferner für $U-T$ die „freie Energie" $\mathfrak{H}$ ein, so bekommt man

$$P_b = \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial q_b'}. \tag{15}$$

Hieraus folgt durch Multiplikation beider Seiten mit $q_b' dt$ und Einführung von

$$S_b = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial q_b'} \tag{16}$$

der zweite Hauptsatz:

$$dQ = q_b' d S_b. \tag{17}$$

Durch Elimination einer Geschwindigkeit q_c' gewinnt man in der durch Helmholtz angegebenen Weise aus (14) die Gleichung

$$\Sigma(P_a q_a')\,dt = -d\left(\bar{\mathfrak{H}} - \Sigma q_a' \frac{\partial \bar{\mathfrak{H}}}{\partial q_a'}\right), \tag{18}$$

wobei über sämtliche nicht eliminierte q' zu summieren ist und

$$\bar{\mathfrak{H}} = \mathfrak{H} - \Sigma k_c q_c' \quad (k = \text{konst}). \tag{19}$$

ist. Gleichung (18) repräsentiert uns den ersten Hauptsatz der Wärmetheorie durch die Aussage, daß die nach außen geleistete Arbeit sich darstellt als die gleichwertige Abnahme einer Zustandsfunktion des Körpers.

Zusammenfassung: Die beiden Hauptsätze lassen sich darstellen als singuläre Lösungen einer nichtlinearen partiellen Differentialgleichung. Der mathematische Weg dieser Darstellung ist derselbe, den Helmholtz benützt hat, um die Wärmebewegung als eine „zyklische" anzusprechen. Während aber Helmholtz selbst es dahingestellt sein läßt, „wie die zyklische Geschwindigkeit der Wärmebewegung in thermischer Beziehung exakt zu definieren sei"[1]), stellen sich bei uns die beiden Hauptsätze dar als Gesetze, welche von den Parametern der durch eine große Menge von molekularen Systemen realisierten vollständigen Lösung der Differentialgleichung (2) absehen.

1) Vorlesungen über theoret. Physik VI, S. 352.

(Eingegangen 23. April 1919.)

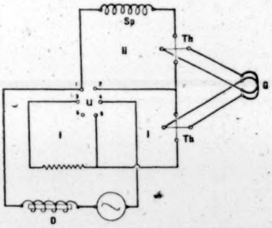
Eine Methode zur Messung von Wechselstromfrequenzen.

Von August Žáček.

Im folgenden will ich eine Methode beschreiben, die uns in den Stand setzt, auf eine einfache Art die Wechselstromfrequenzen in sehr weiten Grenzen zu bestimmen mit derselben Genauigkeit, mit welcher sich die Messungen von Widerständen und Selbstinduktionskoeffizienten ausführen lassen.

Das Prinzip der Methode liegt im folgenden: der Wechselstrom, dessen Frequenz zu bestimmen ist, wird durch einen Stromkreis geleitet, der aus zwei parallel geschalteten Zweigen besteht, von denen der eine nur den Ohmschen Widerstand, der andere aber eine Spule oder Kapazität enthält. Dieser Widerstand oder Selbstinduktion (Kapazität) wird so lange geändert, bis die Wechselstromwiderstände beider Zweige gleich werden, woraus sich dann die gesuchte Frequenz leicht berechnen läßt.

Die experimentelle Anordnung für solche Frequenzmessungen wird in der Figur schematisch



dargestellt: Um die höheren Harmonischen möglichst zu unterdrücken, wird in den Stromkreis eine Drosselspule D eingeschaltet. Der I. Zweig enthält einen induktionslosen Widerstand, der II. Zweig eine Spule Sp; jeder von den beiden Zweigen enthält daneben noch je einen Hitzdraht eines Thermoelementes Th. Die übrigen Diagonalen der Thermoelemente sind, gegeneinander geschaltet, mit den Klemmen eines Differentialgalvanometers G verbunden. Der sechspolige Umschalter U erlaubt bei der ersten Lage (1 verbunden mit 3, 2 mit 4) das Parallelschalten beider Zweige, bei der zweiten Lage des Umschalters (3 verbunden mit 5, 4 mit 6) wird der Ohmsche Widerstand des I. Zweiges ausgeschaltet und der Strom fließt dann nur durch die Spule Sp und die beiden Thermoelemente.

Die effektive Potentialdifferenz zwischen

den Punkten 1 und 4 sei E. Der gesamte Ohmsche Widerstand des induktionslosen I. Zweiges sei w_1, des II. Zweiges w_2, der Selbstinduktionskoeffizient desselben Zweiges sei L_2. Weil der thermoelektrische Strom dem Quadrate der effektiven Intensität im Hitzdraht proportional ist, ist der Galvanometerausschlag φ_0 bei der zweiten Lage des Umschalters gegeben durch

$$\varphi_0 = \alpha \frac{E^2}{(w_2 + w_1')^2 + L_2^2 \omega^2} - \beta \frac{E^2}{(w_2 + w_1')^2 + L_2^2 \omega^2}.$$

Dabei sind α, β Proportionalitätskoeffizienten, das negative Vorzeichen wird durch das Gegeneinanderschalten beider Thermoelemente verursacht, ω bedeutet die Kreisfrequenz des Wechselstromes, w_1' den Widerstand des Thermoelements im I. Zweige.

Setzt man

$$\varepsilon = \alpha - \beta,$$

so hat man einfach

$$\varphi_0 = \varepsilon \frac{E^2}{(w_2 + w_1')^2 + L_2^2 \omega^2}.$$

Bei der ersten Lage des Umschalters werden beide Zweige parallel geschaltet und der zugehörige Ausschlag des Galvanometers wird dabei

$$\varphi = \alpha \frac{E^2}{w_1^2} - \beta \frac{E^2}{w_2^2 + L_2^2 \omega^2}.$$

Wird der Galvanometerausschlag von φ_0 als Nullage gerechnet, d. h. der Ausschlag

$$\overline{\varphi} = \varphi - \varphi_0$$

eingeführt, so hat man

$$\overline{\varphi} = \alpha E^2 \left(\frac{1}{w_1^2} - \frac{1}{w_2^2 + L_2^2 \omega^2} \right) + \frac{2 w_1' w_2 + w_1'^2}{w_2^2 + L_2^2 \omega^2} \varphi_0 . \quad (1)$$

Wird jetzt der Widerstand w_1 des ersten Zweiges oder mittels eines Variometers der Selbstinduktionskoeffizient L_2 des II. Zweiges so lange geändert, bis die Wechselstromwiderstände beider Zweige gleich werden, d. h. bis

$$w_1^2 = w_2^2 + L_2^2 \omega^2 \quad (2)$$

wird, so hat man endlich

$$\overline{\varphi} = \frac{2 w_1' w_2 + w_1'^2}{w_2^2 + L_2^2 \omega^2} \varphi_0 .$$

Hat der Hitzdraht des Thermoelementes kleinen Widerstand, sind weiter die Empfindlichkeiten beider benutzten Thermoelemente nicht sehr verschieden voneinander, so ist dieser Galvanometerausschlag bei Gleichheit der Wechselstromwiderstände beider Zweige praktisch gleich Null. So war z. B. bei einer meiner Messungen mit zwei gleich gebauten, aber nicht abgeglichenen Thermoelementen vom Widerstande $w_1' =$ ca. 0,6 Ω, $\varphi_0 = 20$ Skalenteile. Weiter war

$$w_2 = 150\,\Omega, \qquad L_2 = 1 \text{ Henry}, \qquad \omega = 300 .$$

Der Galvanometerausschlag $\overline{\varphi}$ bei gleichen Wechselstromwiderständen beider Zweige beträgt in diesem Falle nur den 0,032ten Teil eines Skalenteiles, ist daher praktisch gleich Null. Hat der Hitzdraht des ersten Thermoelementes einen großen Widerstand, oder ist der Ausschlag φ_0 groß, dann ist es notwendig, durch einen Nebenschluß die Empfindlichkeiten beider Thermoelemente wenigstens annähernd abzugleichen. Wird diese Abgleichung vollständig durchgeführt, so ist der Ausschlag bei Gleichheit der Wechselstromwiderstände beider Zweige absolut gleich Null, die beschriebene Methode wird dadurch zu einer Nullmethode: das Galvanometer zeigt keinen Ausschlag so wie ohne Strom, so auch bei den beiden Lagen des Umschalters. Aus der Relation (2) bekommt man

$$L_2 \omega = \sqrt{w_1^2 - w_2^2},$$

woraus man bei bekanntem Selbstinduktionskoeffizienten L_2 die Kreisfrequenz ω, oder umgekehrt bei bekannter Frequenz den Wert des Selbstinduktionskoeffizienten der Spule *Sp* berechnen kann.

Sind die Empfindlichkeiten beider Thermoelemente soweit abgeglichen, daß man in der Formel (1) das letzte Glied vernachlässigen kann, so hat man einfach

$$\overline{\varphi} = \alpha E^2 \left(\frac{1}{w_1^2} - \frac{1}{w_2^2 + L_2^2 \omega^2} \right). \quad (3)$$

Aus dieser Formel sieht man, daß der Galvanometerausschlag $\overline{\varphi}$, als Funktion des Widerstandes w_1 des ersten Zweiges betrachtet, sich als eine Hyperbel 3. Grades darstellen läßt; bei sehr großen Widerständen hat der Ausschlag $\overline{\varphi}$ einen konstanten, negativen Wert

$$- \frac{\alpha E^2}{w_2^2 + L^2{}_2 \omega^2}$$

(Asymptote der Hyperbel); wird der Widerstand w_1 vermindert, so wird der Ausschlag (von φ_0 als Nullage gerechnet) kleiner, geht weiter bei

$$w_1 = \sqrt{w_2^2 + L_2^2 \omega^2}$$

durch Null, um bei noch kleineren Widerständen positiv zu werden und rasch zu wachsen.

Bei konstanter Erregung des Generators

ist die Spannung der Frequenz direkt proportional, so daß man setzen kann

$$E \doteq E_0 \omega,$$

wo E_0 eine Konstante bedeutet. Steigt bei konstanter Erregung der Maschine die Frequenz von ω auf $\omega + d\omega$, so ändert sich bei sonst gleichen Verhältnissen im Stromkreise der Galvanometerausschlag von $\overline{\varphi}$ auf $\overline{\varphi} + d\overline{\varphi}$. Aus (3) bekommt man bei kleinen Frequenzänderungen

$$d\overline{\varphi} = 2\alpha E_0^2 \omega d\omega \left(\frac{1}{w_1^2} - \frac{1}{w_2^2 + L_2^2\omega^2}\right) + \\ + \frac{2\alpha E_0^2 L_2^2 \omega^3 d\omega}{(w_2^2 + L_2^2\omega^2)^2}.$$

Ist

$$w_1^2 = w_2^2 + L_2^2\omega^2,$$

so verschwindet der erste Summand und man hat einfacher

$$d\overline{\varphi} = 2\alpha \frac{E_0^2}{L_2^2} \frac{\frac{d\omega}{\omega}}{\left(1 + \frac{w_2^2}{L_2^2\omega^2}\right)^2}.$$

Aus dieser Relation sieht man, daß man aus den Änderungen $d\overline{\varphi}$ des Galvanometerausschlags auf die proportionale Frequenzänderung schließen kann. Ist weiter der Wert von $\frac{w_2^2}{L_2^2\omega^2}$ klein gegen 1, was sich bei nicht allzu niedrigen Frequenzen leicht realisieren läßt, so ist die Änderung des Galvanometerausschlags der relativen Änderung der Frequenz direkt proportional.

Die beschriebene Methode wurde zur Bestimmung von Wechselstromfrequenzen in der Nähe von $\omega = 300$ und $\omega = 6000$ mit Vorteil benutzt. Die Ausführung der Messung ist äußerst einfach. Ein großer Vorteil der Methode besteht in der Möglichkeit, verschiedenste Frequenzen zu messen, selbstverständlich aber nur diejenigen, bei denen sich der Einfluß der Frequenz auf den Widerstand und den Selbstinduktionskoeffizienten noch nicht merken läßt. Vor Beobachtuugen mit dem Frequenzmesser mit sich kreuzenden Zeigern von G. Ferrié, der auf ähnlichem Prinzipe beruht, hat die beschriebene Methode den Vorteil weit größerer Genauigkeit.

Prag, am 22. April 1919.

(Eingegangen 2. Mai 1919.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Schwankungserscheinungen in der Physik.

Von Reinhold Fürth.

(Fortsetzung.)

Kapitel III. Schwankungserscheinungen im Gebiete der Molekülwelt. (Thermodynamische Statistik.)

Im Gegensatz zu den Schwankungserscheinungen des vorigen Kapitels, die sich im Gebiete des Mikroskopischen in ihren Einzelheiten analysieren ließen, wollen wir in diesem Kapitel Schwankungserscheinungen studieren, die selbst im Gebiete des Mikroskopischen nicht in ihre Einzelfälle auflösbar erscheinen, die sich daher bloß auf Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Moleküle zurückführen lassen. Während wir dort, durch Beobachtung der Anzahl der Einzelereignisse selbst, die aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgenden Formeln verifizieren konnten, ist es uns hier nur möglich, direkt gewisse, durch die Anordnung der Moleküle bedingte, makroskopische Zustandsvariabeln von thermodynamischem Charakter zu beobachten, wie Dichte, Temperatur, Druck, Wärmemenge usw.

Vom phänomenologischen Standpunkte sind diese Größen für den Zustand des beobachteten Systems verantwortlich und dieses muß nach dem zweiten Hauptsatze monoton einem Gleichgewichtszustande zustreben, dem das Maximum der Entropie zukommt. In diesem Zustande des thermodynamischen Gleichgewichtes angelangt, bleiben die Zustandsvariabeln ein für allemal absolut konstant.

Nach der Molekulartheorie hingegen hängt der Zustand des Systems von den $2n$ Variabeln $q_1 \ldots q_n, p_1 \ldots p_n$, den Koordinaten und Momenten der n molekularen Freiheitsgrade des Systems ab, (wo n im allgemeinen sehr groß ist), und die thermodynamischen Größen sind als Funktionen dieser $2n$ Parameter aufzufassen, haben demgemäß eine rein statistische Bedeutung. Strebt das System einem statistischen Gleichgewicht zu, so werden auch die thermodynamischen Größen einem solchen zustreben, das also an Stelle des absoluten Gleichgewichtes des 2. Hauptsatzes anzusetzen ist. Die einfachen Gesetzmäßigkeiten

der Thermodynamik erscheinen nach dieser Auffassung als Ausdruck statistischer Massenerscheinungen. Eben infolge dieses Charakters müssen die im statistischen Gleichgewicht befindlichen Systeme Schwankungen der thermodynamischen Variabeln aufweisen.

Um diese quantitativ zu verfolgen, muß man nun zunächst Ansätze haben, die die molekularen mit den thermodynamischen Parametern des Systems verknüpfen. Mit der Aufstellung dieser Ansätze beschäftigt sich die statistische Mechanik, deren Resultate wir daher hier übernehmen müssen. Jedem molekularen Zustande des Systems, d. h. jeder bestimmten Wertekombination der q, p kommt eine gewisse „Zustandswahrscheinlichkeit" zu. Was wir aber beobachten, ist nicht dieser molekulare, sondern der thermodynamische Zustand des Systems. Die Formeln der statistischen Mechanik müssen uns also dazu dienen, auf Grund der Kenntnis der beobachtbaren thermodynamischen Variabeln die Zustandswahrscheinlichkeit zu berechnen. Der Maximalwert dieser Größe wird dann dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, da aber auch die unwahrscheinlichen Zustände im Laufe der Zeit eintreten müssen, ergeben diese Formeln weiterhin auch die Größe der Schwankungen um diese statistischen Gleichgewichtszustände.

Die Fragen können auf verschiedene Weise gelöst werden, je nachdem, welche Arten von „Gesamtheiten" der statistischen Mechanik man bei der Berechnung heranzieht. Dies wird im folgenden gezeigt werden.

A. Mikrokanonische Gesamtheit.

Nach Gibbs stellt eine mikrokanonische Gesamtheit die Zeitgesamtheit eines nach außen abgeschlossenen (also energiekonstanten) Systems dar.

Zur Verknüpfung der molekularen mit den thermodynamischen Größen benützen wir die Boltzmannsche Entropieformel

$$S = k \log W, \tag{20}$$

wo k die Plancksche Konstante $\frac{R}{N}$ bedeutet. Als Zustandsvariabeln wollen wir Temperatur und Dichte der einzelnen Volumelemente des Systems einführen, deren Größe dabei so zu bemessen ist, daß man im ganzen Innern diese Parameter als konstant ansehen kann, während gleichzeitig die Anzahl der in ihnen enthaltenen Moleküle noch sehr groß ist. Stellen wir die Entropie S als Funktion dieser Größen dar, so erhalten wir die gesuchte Formel für die Wahrscheinlichkeit eines durch die Angabe von Temperatur und Dichte in jedem Raumelement definierten Zustandes[22, 23, 27, 28]).

Im folgenden möge die Masse und Dichte immer in Molen gerechnet werden. Es bezeichne T die Temperatur, ϱ die Dichte des Volumelementes, T_0, ϱ_0 dieselben Größen im thermodynamischen Gleichgewichte. s sei die Entropie des Mols der Substanz bei gleichmäßiger Temperatur und Dichte T und ϱ, s_0 dieselbe Größe für T_0 und ϱ_0. S und S_0 seien die tatsächliche Entropie des Mols und ihr Maximalwert. Die Energie werde analog mit u, u_0, U, U_0 bezeichnet. Schließlich führen wir noch die Abkürzungen

$$\frac{T-T_0}{T_0} = \tau, \quad \frac{\varrho-\varrho_0}{\varrho_0} = \sigma$$

ein. Wir nehmen an, daß die Schwankungen im allgemeinen so klein sind, daß höhere als die zweiten Potenzen von τ und σ zu vernachlässigen sind. Es sollen ferner die Schwankungen in den einzelnen Volumelementen $d\omega$ voneinander nicht abhängen, so daß man S als Summe der Teilentropien der einzelnen Volumelemente berechnen darf.

Aus der Definition der Entropie

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} = \frac{du - \frac{p}{\varrho^2}d\varrho}{T}$$

leitet man die Beziehungen ab:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial s}{\partial \varrho} - \frac{1}{T}\frac{\partial u}{d\varrho} = -\frac{p}{\varrho^2 T}, \quad \frac{\partial s}{\partial T} - \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial T} = 0,\\
&\frac{\partial^2 s}{\partial \varrho^2} - \frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial \varrho^2} = \frac{2p}{T\varrho^3} - \frac{1}{\varrho^2 T}\frac{\partial p}{\partial \varrho},\\
&\frac{\partial^2 s}{\partial T^2} - \frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial T^2} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial u}{\partial T},\\
&\frac{\partial^2 s}{\partial \varrho\,\partial T} - \frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial \varrho\,\partial T} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Aus (21) folgt nach der Mac Laurinschen Formel

$$(s-s_0) - \frac{1}{T_0}(u-u_0) = -\frac{p}{\varrho_0 T_0}\sigma + \frac{p}{\varrho_0 T_0}\sigma^2 - \frac{1}{2T_0}\frac{\partial p}{\partial \varrho}\sigma^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial u}{\partial T}\tau^2.$$

Infolge der Nebenbedingungen, daß die gesamte Masse und Energie konstant bleiben sollen

$$\int \varrho(u-u_0)\,d\omega = 0, \qquad \int \sigma\,d\omega = 0$$

folgt für die Entropie eines Teilvolumens Δv des gesamten Systems

$$\left.\begin{aligned}
S-S_0 &= \int \varrho_0(1+\sigma)(s-s_0)\,d\omega\\
&= -\frac{\varrho_0}{2}\left[\frac{1}{T_0}\frac{\partial p}{\partial \varrho}\bar{\sigma^2} + c_v\bar{\tau^2}\right]\cdot \Delta v,
\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wobei c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volum, die Querstriche räumliche Mittelwerte bedeuten. Diese räumlichen Mittelwerte allein sind es offenbar, die bei genügend kleinem Δ_v der Beobachtung zugänglich sind. Sie selbst sind aber wieder zeitlich nicht konstant, sondern eben unseren Schwankungen unterworfen, deren Betrag wir ja berechnen wollen. Wir erledigen gleich die allgemeine Aufgabe, die Schwankungsgröße eines makroskopischen physikalischen Parameters zu bestimmen, der sich als Funktion von ϱ und T allein ausdrücken läßt. Dieser werde mit $\alpha(\varrho, T)$ bezeichnet.

1. Lassen wir zunächst die Temperatur konstant, dann ergibt sich für die Schwankungsgröße

$$\overline{\left(\frac{\alpha-\alpha_0}{\alpha_0}\right)^2} = \bar{\varepsilon}^2 = \left(\frac{\varrho_0}{\alpha_0}\right)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varrho}\right)_0^2 \bar{\sigma}^2,$$

aus (20) und (22) folgt, wenn wir $\sqrt{\overline{\sigma^2}} = \delta$ setzen

$$W(\delta)\, d\delta = \text{const.}\, e^{-\frac{\varrho_0}{2k}\left(\frac{1}{T_0}\frac{\partial p}{\partial \varrho}\delta^2\right)\Delta v}\, d\delta,$$

wo sich die Konstante aus der Bedingung ergibt:

$$\int_0^\infty W(\delta)\, d\delta = 1$$

und für den allein beobachtbaren zeitlichen oder virtuellen Mittelwert von ε^2

$$\bar{\varepsilon}^2 = \int_0^\infty \varepsilon^2(\delta)\, W(\delta)\, d\delta = \frac{k\, T_0 \varrho_0}{\alpha_0^2 \frac{\partial p}{\partial \varrho} \Delta v} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varrho}\right)^2. \tag{23a}$$

2. Setzen wir umgekehrt die Dichte konstant, so ist

$$\varepsilon^2 = \left(\frac{T_0}{\alpha_0}\right)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_0^2 \bar{\tau}^2$$

und ähnlich wie früher ergibt sich

$$\bar{\varepsilon}^2 = \frac{k\, T_0{}^2}{\alpha_0{}^2 \cdot c_v} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)^2 \cdot \frac{1}{\varrho_0 \Delta v}. \tag{23b}$$

Das gesamte mittlere Schwankungsquadrat der Größe α wird daher nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung gleich der Summe der beiden Ausdrücke (23a) und (23b), also[22])

$$\bar{\delta}_\alpha^2 = \frac{k\, T_0}{\varrho_0 \alpha_0^2 \Delta v} \left\{ \frac{\varrho_0^2}{\frac{\partial p}{\partial \varrho}} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varrho}\right)^2 + \frac{T_0}{c_v}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)^2 \right\} \tag{23}$$

bezogen auf ein kleines Teilvolumen Δv unseres Systems.

Spezialfälle.

Aus (23) lassen sich verschiedene interessante Spezialfälle ableiten, indem man für α geeignete Größen einsetzt.

a) Dichteschwankungen[4]):

$$\alpha = \varrho, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \varrho} = 1, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0.$$

$$\bar{\delta}_\varrho^2 = \frac{k\, T_0}{\varrho_0 \frac{\partial p}{\partial \varrho} \Delta v} = -\frac{k\, T_0}{v_0 \frac{\partial p}{\partial v} \Delta v}, \tag{24}$$

(v: Molvolumen).

Ist die Substanz ein ideales Gas, dann wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 = -\frac{1}{v_0^2} R T_0,$$

daher

$$\bar{\delta}_\varrho^2 = \frac{v_0}{N \Delta v} = \frac{1}{\nu},$$

wo ν die Anzahl der auf das Volumen Δv im Mittel entfallenden Moleküle bedeutet, die mit Formel (3a') Kap. I übereinstimmt, da eben bei einem idealen Gas die einzelnen Moleküle gegenseitig keine Anziehungskräfte ausüben, daher als voneinander unabhängig anzusehen sind. Bezeichnet man die Kompressibilität der Substanz

$$-\frac{\partial v}{\partial p} = \beta$$

und die „Boylesche" Kompressibilität

$$\frac{v_0^2}{R T_0} = \beta_0,$$

so kann man (24) schreiben

$$\bar{\delta}_\varrho^2 = \frac{1}{\nu} \frac{\beta}{\beta_0}. \tag{24'}$$

Diese Formel kann auch auf die Bewegung von Kolloidteilchen angewendet werden, wenn das Kolloid bereits so konzentriert ist, daß es nicht mehr dem van t'Hoffschen Gesetz gehorcht (siehe Seite 334).

Es bedeutet dann p den osmotischen Druck. In dieser Form ist die Gültigkeit des Gesetzes an Emulsionen im Sedimentationsgleichgewicht festgestellt worden, wo infolge von Abstoßungskräften zwischen den Teilchen Abweichungen von der aerostatischen Verteilung auftreten. Aus (24') kann man dann, durch Bestimmung von δ^2 in verschiedenen Höhen, β als Funktion der Dichte ermitteln, und daraus auf eine bestimmte Zustandsgleichung schließen. Bei Gummigutt ergibt dies die Gültigkeit der van der Waalsschen Formel mit Konstanten, die auf eine Abstoßungskraft zwischen den Teilchen schließen lassen (siehe II[7]).

An echten Lösungen oder Gasen haben sich bis jetzt die Dichteschwankungen einwandfrei nicht nachweisen lassen, wohl aber indirekt (siehe e).

b) Temperaturschwankungen[16]):

$$\alpha = T, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 1, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \varrho} = 0,$$

$$\overline{\delta_T^2} = \frac{k}{\varrho_0 c_v \Delta v} = \frac{k}{C}, \tag{25}$$

wo C die Wärmekapazität des Volums Δv bezeichnet. Eine Verallgemeinerung dieser Formel für den Fall zweier im statistischen Gleichgewicht befindlicher Körper mit den Kapazitäten C_1 und C_2 würde für die gegenseitige mittlere Temperaturschwankung ergeben[12])

$$\overline{\delta_\tau^2} = \frac{k}{c}, \quad \text{wo} \quad c = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}, \tag{25'}$$

aus welcher (25) unter der Bedingung

$$C_2 >> C_1 = C$$

hervorgeht.

c) Energieschwankungen[27]):

$$\alpha = e = E \varrho_0 \Delta v, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = c_v,$$

$$\frac{\partial E}{\partial v} = T_0 \frac{\partial p}{\partial T} - p,$$

nach bekannten Sätzen der Thermodynamik. (E: Energie der Masseneinheit.) Daher

$$\overline{\delta_e^2} = \frac{k T_0 v_0}{\Delta v \cdot E_0^2} \left\{ \frac{\left(T_0 \frac{\partial p}{\partial T} - p\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}} + c_v \cdot T_0 \right\}. \tag{26}$$

[1, 9, 15, 17])

Für den Fall inkompressibler Materie ist

$$\beta = 0$$

und

$$\overline{\delta_e^2} = \frac{k c_v T_0^2 v_0}{E_0^2 \Delta v}. \tag{27}$$

Die Formel führt durch Einführung bestimmter Hypothesen über die Verteilung der Energie über die Freiheitsgrade zu folgenden Spezialfällen, unter der Annahme, daß der Körper ein fester ist.

1. Gleichverteilungssatz: Auf jeden Freiheitsgrad entfällt im Mittel die Energie

$$\frac{1}{2} k T_0,$$

daher

$$E_0 = 3 N k T_0, \quad c_v = 3 R.$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade ist

$$Z_f = 3 \nu,$$

daher

$$\overline{\delta_e^2} = \frac{1}{Z_f}. \tag{27a}$$

2. Quantenhypothese: Auf einen Freiheitsgrad der Schwingungsfrequenz ω entfällt im Mittel die Energie

$$\frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1},$$

daher

$$E_0 = 3 N \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT_0}} - 1}$$

und die spezifische Wärme

$$c_v = \frac{3 R \left(\frac{h\omega}{k T_0}\right)^2 \frac{h\omega}{k T_0}}{\left(e^{\frac{h\omega}{kT_0}} - 1\right)^2},$$

dies in (27) eingesetzt, ergibt

$$\overline{\delta_e^2} = \frac{e^{\frac{h\omega}{kT_0}} v_0}{3 N \cdot \Delta v} = \frac{1}{3\nu} + \frac{h\omega}{e} = \frac{1}{Z_f} + \frac{1}{Z_q}, \tag{27b}$$

welche Schwankung man sich aufgefaßt denken kann als Überlagerung der Schwankungen 1 und derjenigen, die sich nach Formel (3a') ergeben müssen, wenn die Energie in unteilbare Elemente der Größe $h\omega$ geteilt ist.

d) Druckschwankungen:

$$\alpha = p, \quad c_p = c_v - T_0 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right),$$

daher nach (23)

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{k T_0 v_0}{p_0^2 \Delta v} \left\{ - \frac{\partial p}{\partial v} + \frac{T_0}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2 \right\}$$

$$= - \frac{k T_0 v_0}{p_0^2 \Delta v} \cdot \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\partial p}{\partial v}.$$

Bezeichnet man das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volum wie üblich mit

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v},$$

so erhält man

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{k T_0 v_0}{p_0^2 \Delta v} \cdot \frac{\varkappa}{\beta}, \tag{28}$$

speziell für ein ideales Gas wird

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{\varkappa}{\nu}. \tag{28'}$$

Die Schwankungen unter b, c und d sind bis jetzt experimentell nicht nachgewiesen worden.

e) Schwankungen des Brechungsquotienten[3, 4, 5, 7, 8, 10, 11]):

$$\alpha = n, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0.$$

Nach dem bekannten Lorentz-Lorenzschen Gesetz der Optik ist

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = a \varrho,$$

wo a eine Materialkonstante ist. Daher

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2a\varrho}{1 - a\varrho}}, \quad \frac{\partial n}{\partial \varrho} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n\varrho},$$

$$\overline{\delta_n^2} = -\frac{kT_0(n_0^2 - 1)^2(n_0^2 + 2)^2}{36 n_0^4 v_0 \cdot \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \Delta v}. \quad (29)$$

Faßt man wieder die Raumgesamtheit der Volumina Δv, die das abgeschlossene System bilden, als Abbild der Zeitgesamtheit des einzelnen Δv auf, so ergibt (29) als Folge eine optische Diskontinuität von Volumelement zu Volumelement, die nach dem Rayleighschen Gesetze zu einer Opaleszenzstrahlung Anlaß geben muß, wenn die betrachtete Substanz von einem parallelen Strahlenbündel getroffen wird.

Nach diesem Gesetz ist die relative Intensität des pro Einheit des Gesichtswinkels von einem cm³ der Substanz zerstreuten Opaleszenzlichtes

$$s = \frac{2\pi^2 n_0^2 \Delta v}{\lambda^4} \overline{(n - n_0)^2},$$

wo n_0 den mittleren Brechungsquotienten der Substanz, λ die Vakuumwellenlänge des einfallenden Lichtstrahles bezeichnet. Durch Einsetzen von (29) ergibt dies

$$s = \frac{\pi^2}{18 N \lambda^4}(n_0^2 - 1)^2 (n_0^2 + 2)^2 \frac{R T_0}{-v_0 \frac{\partial p}{\partial v}}. \quad (29a)$$

Durch Integration nach allen Richtungen erhält man hieraus den Koeffizienten der durch die Opaleszenz bedingten Absorption des einfallenden Strahles zu

$$h = \frac{16\pi}{3} \cdot s. \quad (29b)$$

Ist die Substanz ein ideales Gas mit $n_0 \sim 1$, so verwandelt sich (29a) in

$$s = \frac{\pi^2}{2N\lambda^4}(n_0^2 - 1)^2 \cdot v_0, \quad (29a')$$

bzw.

$$h = \frac{32\pi^3}{3N\lambda^4}(n_0 - 1)^2 \cdot v_0. \quad (29b')$$

Formel (29a) ergibt, daß die Opaleszenzstrahlung offenbar um so stärker ist, je größer die Kompressibilität der Substanz wird. Besonders günstige Umstände wird man daher in der Umgebung des kritischen Punktes eines Gases antreffen, bei dessen Annäherung die Kompressibilität sehr stark ansteigen muß. Im kritischen Punkte selbst ist

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0.$$

Tatsächlich zeigen Gase im kritischen Zustande eine blaue Opaleszenz, deren spektralphotometrische Messung eine quantitative Prüfung der Formel (29a) liefern kann. Solche Messungen der „kritischen Opaleszenz" von Äthylen wurden tatsächlich durchgeführt[3, 7]). In nicht allzu großer Nähe des kritischen Punktes ist s in der Tat λ^{-4} proportional. Die absolute Messung von s ergibt bei Kenntnis des Brechungsquotienten und der Funktion

$$\frac{\partial p}{\partial v}$$

ein Mittel zur Berechnung der Zahl N, die mit

$$N = 75 \cdot 10^{22}$$

in der richtigen Größe gefunden wurde.

In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes ist die abgeleitete Formel nicht anwendbar, weil erstens bei ihrer Ableitung die Voraussetzung kleiner Schwankungen gemacht wurde, zweitens infolge der starken gegenseitigen Anziehungskräfte die Schwankungen der einzelnen Volumelemente nicht mehr als voneinander unabhängig angesehen werden können und drittens die Rayleighsche Formel nicht mehr anwendbar ist, da die Volumelemente, in denen merkliche Schwankungen vorkommen, nicht mehr als klein gegen die Wellenlänge angesehen werden können. Wir kommen darauf im nächsten Abschnitt noch zurück.

Nach Formel (29a′) muß aber auch bei idealen Gasen eine blaue Opaleszenz, wenn auch sehr schwach, auftreten. M. v. Smoluchowskis letzte Experimentaluntersuchung[25]) hat das Vorhandensein dieser Opaleszenz unzweifelhaft nachgewiesen. Wirkungen dieser Opaleszenz im großen sind die blaue Farbe des Himmels und die Extinktion des kurzwelligen Sonnenlichtes in der Atmosphäre. Eine spektralphotometrische Messung der letzteren Größe[6, 10, 18]) gestattet unter Benützung von Formel (29b′) wieder die Berechnung von N. Derartige Messungen sind infolge verfälschender Einflüsse, wie Wasserdampfgehalt der Atmosphäre, Albedo des Bodens usw. mit Sicherheit nur auf hohen Bergen in südlichen Gegenden vorzunehmen. Nachdem ältere Untersuchungen unter wenig günstigen Verhältnissen die richtige Größenordnung für N ergeben hatten, lieferte die neueste Messung vermittels eines lichtelektrischen Spektralphotometers auf dem Pic von Teneriffa den vorzüglichen Wert

$$N = 64 \cdot 10^{22}.$$

f) Konzentrationsschwankungen von Gemischen: Ganz ähnlich wie im vorhergehenden für eine einheitliche Substanz durchgeführt wurde, kann man die Überlegungen auch auf Gemische verschiedener Substanzen anwenden. Zu den im vorigen behandelten Schwankungen kommen dann noch die Schwankungen der Konzentration hinzu. Beschränkt man sich auf

diese allein, indem man die einzelnen Komponenten als inkompressibel ansieht, so erhält man so wie vorhin, wenn die beiden Substanzen verschiedene Brechungsquotienten besitzen, eine räumliche Diskontinuität des Brechungsquotienten, also eine Opaleszenz. Die Rechnung ergibt für die Intensität des Opaleszenzlichtes eines binären Gemisches[4, 5, 11a, 19])

$$s = \frac{\pi^2 M'' v \left(\frac{\partial n^2}{\partial k}\right)^2}{2 N \lambda^4 \frac{\partial (\log p'')}{\partial k}}. \qquad (30)$$

Die einzelnen Größen bedeuten: M'': das Molekulargewicht der zweiten Komponente, v: das Volumen der Mischung, in dem sich die Masseneinheit der ersten Komponente befindet, p'' den Dampfdruck der zweiten Komponente, k die Masse der zweiten Komponente, die auf die Masseneinheit der ersten entfällt.

Man sieht, daß die Opaleszenz besonders stark sein wird, wenn

$$\frac{\partial (\log p'')}{\partial k}$$

sehr klein wird, was tatsächlich in der Nähe des sogenannten „kritischen Mischungspunktes" binärer Gemische der Fall ist, in welchem selbst

$$\frac{\partial (\log p'')}{\partial k} = 0$$

wird. Auch hier erhält man also eine „kritische Opaleszenz" mit einer ihr parallel gehenden scheinbaren Absorption. Die Formel ist aus denselben Gründen wie oben in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes unbrauchbar. Durch relative Messungen kann man zunächst die Proportionalität mit λ^{-4} demonstrieren und weiterhin durch absolute Messungen der Opaleszenz oder der Absorption die Zahl N bestimmen, wenn außerdem der Verlauf der Funktionen

$$\frac{\partial n^2}{\partial k}, \quad \frac{\partial (\log p'')}{\partial k}$$

bekannt ist. Solche Messungen sind an verschiedenen binären Gemischen angestellt worden[19, 20]) und ergaben mit befriedigender Übereinstimmung Werte für N von $65 \cdot 10^{22}$ bis $77 \cdot 10^{22}$.

Da auch die Luft keine einheitliche Substanz, sondern ein Gasgemisch ist, wird die blaue Farbe des Himmels in Wirklichkeit nicht nur durch die Dichteschwankungen, sondern auch durch die Konzentrationsschwankungen hervorgerufen, doch zeigt eine einfache Rechnung, daß die letzteren in diesem Falle gegen die ersteren zu vernachlässigen sind[22]).

B. Kanonische Gesamtheit.

Auf die Schwankungsformeln des vorigen Abschnittes kann man auch auf eine andere Art kommen, durch Einführung einer anderen Gesamtheit der statistischen Mechanik, der Gibbsschen kanonischen Gesamtheit. Es sei das betrachtete Volumelement Δv ein Teil einer sehr ausgedehnten Substanz derart, daß es gegen die letztere als klein angesehen werden kann. Infolge der vorausgesetzten Stationärität ist dann die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten infinitesimalen Zustandsgebietes von Δv eine Funktion der Energie allein, und zwar nach einem Satze von Boltzmann

$$W(q_1 \cdots p_n)\, dq_1 \cdots dp_n = A\, e^{-\frac{N}{RT} E}\, dq_1 \cdots dp_n, \qquad (31)$$

worin sich die Konstante A aus der Bedingung bestimmt, daß die Gesamtheit aller möglichen Zustände die Wahrscheinlichkeit 1 haben muß. Aus diesem Satz lassen sich alle Schwankungsformeln herleiten, wenn die Makroparameter, um deren Schwankung es sich handelt, als Funktionen der Mikroparameter gegeben sind.

Beschränkt man sich auf „Konfigurationsschwankungen" allein, so kann man den Satz in eine bequemere Form bringen. Da die q beliebige Koordinaten sind, die bloß die Forderung erfüllen müssen, daß sie den Zustand des Systems eindeutig bestimmen, so führt man als eine Koordinate ε die Größe ein, deren Schwankung man bestimmen will, und integriert (31) nach allen übrigen Koordinaten und Momenten. Man erhält dann das Boltzmannsche $e^{-h\chi}$-Theorem in der Einsteinschen Fassung

$$W(\varepsilon)\, d\varepsilon = A \cdot e^{-\frac{N}{RT}\chi(\varepsilon)}\, d\varepsilon, \qquad (32)$$

wo $\chi(\varepsilon)$ die Arbeit bedeutet, die man leisten muß, um das System aus dem Normalzustand in den gesuchten zu bringen.

Als Beispiel behandeln wir hier nochmals die Dichteschwankungen[4]). Ist die Substanz ein homogenes Gas, so wird ($\varepsilon = \delta_\varrho$ gesetzt) bis auf Glieder höherer Ordnung

$$\frac{\chi(\varepsilon)}{\varrho_0 \Delta v} = -\int_{v_0}^{v} (p - p_0)\, dv = -\frac{v_0^2}{2}\frac{\partial p}{\partial v}\delta_v^2 \cdots = -\frac{v_0^2}{2}\frac{\partial p}{\partial v}\delta_\varrho^2$$

und nach (32)

$$\overline{\delta_\varrho^2} = -\frac{k T_0}{v_0 \frac{\partial p}{\partial v} \Delta v}$$

in Übereinstimmung mit (24).

In unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes hingegen wird

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

und die obige Entwicklung muß bis zum 4. Gliede fortgesetzt werden. Dann ergibt sich

$$\frac{\chi(\delta)}{\varrho_0 \Delta v} = -\frac{v_0^4}{4!}\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}(\delta\varrho)^4$$

und daraus

$$\overline{\delta_\varrho^2} = \sqrt{24}\,\frac{\Gamma(\frac{3}{4})}{\Gamma(\frac{1}{4})}\cdot\frac{1}{v_0 \Delta v}\cdot\sqrt{\frac{k T_0}{-\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}}}, \qquad (33)$$

die auch im kritischen Punkte selbst brauchbar bleibt. Legt man etwa die van der Waalssche Zustandsgleichung zugrunde, so erhält man

$$\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} = -\frac{27}{8}\frac{R T_0}{v_0^4}$$

und

$$\overline{\delta_\varrho^2} = \frac{8}{3}\frac{\Gamma(\frac{3}{4})}{\Gamma(\frac{1}{4})}\frac{v_0}{\Delta v}\frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (33')$$

Will man nun aber diese Formeln benutzen, um die Dichteschwankungen in einem größeren Volum, z. B. zum Zwecke der Berechnung der Opaleszenz zu bestimmen, so muß man, wie schon früher erwähnt, berücksichtigen, daß die Schwankungen der einzelnen Volumelemente nicht voneinander unabhängig sind, sondern daß in der Nähe des kritischen Zustandes durch die verstärkten Anziehungskräfte der Moleküle eine „Neigung zur Schwarmbildung" entstehen wird[14, 24, 24a, 29]). Aus diesem, sowie dem schon früher erwähnten Grunde erfahren in unmittelbarer Nachbarschaft des kritischen Punktes die Formeln für die kritische Opaleszenz sowohl von Gasen als auch von binären Flüssigkeitsgemischen eine beträchtliche Modifikation, unter anderem wird s nicht mehr proportional λ^{-4}, sondern λ^{-2}. In diesen Formeln tritt auch naturgemäß der Radius der molekularen Wirkungssphäre r auf und man kann aus den photometrischen Messungen der Opaleszenz auch auf die ungefähre Größe dieser Sphäre schließen. Derartige Berechnungen ergaben

$$r = 2{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}.$$

Die betreffenden Überlegungen bedürfen komplizierter mathematischer Hilfsmittel und können hier nicht wiedergegeben werden.

C. Überschreitungserscheinungen.

Mit den hier behandelten Schwankungserscheinungen im kritischen Punkte hängen auch eng die sogenannten Überschreitungserscheinungen zusammen. Bewegt man sich nicht gerade auf der kritischen Isotherme eines Gases, sondern auf einer tiefer gelegenen, so zeigt diese bekanntlich ein Gebiet, in dem zu jedem p drei Werte von v gehören. Die beiden äußeren gehören dabei dem gasförmigen, bzw. dem flüssigen Zustande an, der mittlere kann nicht beobachtet werden. Nach der statistischen Auffassung bilden die Punkte der Isotherme nicht die einzig möglichen Zustände des Gases, sondern bloß die Zustände extremer Wahrscheinlichkeit, und zwar im allgemeinen maximaler, mit Ausnahme des oben erwähnten Mittelstückes, wo die Wahrscheinlichkeit ein Minimum ist. Im Zustande des Siedens geht der Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand auf einer Geraden $p = \text{const}$ vor sich, die sich im allgemeinen aus der Bedingung ergibt, daß für das betreffende p die Wahrscheinlichkeit des flüssigen und des gasförmigen Zustandes gleich groß sein muß[4]). Da hierbei jedoch ein Zustand kleinster Wahrscheinlichkeit passiert werden muß, ist es klar, daß diese Regel nur eine rein statistische sein kann und Abweichungen im Sinne einer Überschreitung des Siede- oder Kondensationspunktes auftreten müssen. Die Häufigkeitsverteilung der Überschreitungen ihrer Größe nach muß daher, wenn die obigen Überlegungen zutreffen, einen statistischen Charakter haben und sich aus den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung ableiten lassen.

Ähnliches gilt für den Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt) homogener Substanzen, auf den Mischungspunkt binärer Gemische, auf das Auskristallisieren gesättigter Lösungen usw. Tatsächlich haben experimentelle Untersuchungen nach statistischen Prinzipien gezeigt, daß die Zeitpunkte des Kristallisierens aus unterkühlten Schmelzen oder übersättigten Lösungen vollkommen nach Zufallsgesetzen verteilt sind. Eine exakte theoretische Behandlung dieser Fragen steht noch aus[2, 21, 26]).

Literatur zu III.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **14**, 360, 1904.
2) N. Stücker, Wien. Ber. **114** (2a), 1389, 1905.
3) W. H. Keesom u. Kamerlingh Onnes, Comm. from Phys. Lab. Leiden 104, 1908.
4) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908.
5) A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1294, 1910.
6) Bauer u. Moulin, C. R. **151**, 864, 1910.
7) W. H. Keesom, Ann. d. Phys. **35**, 597, 1911.
8) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac. 493, 1911.
9) A. Einstein, Congrès Solvay Bruxelles 419, 1912.
10) J. Perrin, Die Atome. Leipzig 1914. Congrès Solvay Bruxelles 1911.
11) M. v. Smoluchowski, Phil. Mag. **23**, 165, 1912.
11a) L. S. Ornstein, Arch. Néerl. IIIA, 184, 1913.
12) G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung. Braunschweig 1913.

13) M. v. Smoluchowski, Vorträge über kinetische Theorie der Materie. Göttingen 1914.
14) Ornstein u. Zernike, Proc. Amsterdam **17**, 793, 1914.
15) M. v. Laue, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 198, 1915.
16) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. **47**, 365, 1915.
17) Kol. Széll, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 122, 1915.
18) H. Dember, Leipziger Ber. 67, 1915; Ann. d. Phys. **49**, 590, 1916.
19) F. Zernike, Dissertation Amsterdam 1915; Arch. Néerl. IV, Serie III.
20) R. Fürth, Wien. Ber. **124** (2a), 577, 1915.
21) P. Othmer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **91**, 209, 1915; Dissertation Göttingen 1915.
22) H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique. Leipzig 1916.
23) Ph. Frank, „Lotos" 64, 1916.
24) F. Zernike, Proc. Amsterdam **18**, 1520, 1916.
24a) Ornstein u. Zernike, Proc. Amsterdam **19**, 1321, 1916.
25) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Crac. 218, 1916.
26) G. Kornfeld, Wien. Ber. **125** (2b), 375, 1916.
27) M. v. Laue, diese Zeitschr. **18**, 542, 1917.
28) R. Fürth, diese Zeitschr. **18**, 395, 1917.
29) Ornstein u. Zernike, diese Zeitschr. **19**, 134, 1918.

(Fortsetzung folgt.)

BESPRECHUNGEN.

W. Ostwald, Beiträge zur Farbenlehre. Erstes bis fünftes Stück. Abhandlg. d. math.-physik. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 34, Nr. III. 210 S. Leipzig. B. G. Teubner, 1917. M. 9.—

W. Ostwald, Die Farbenlehre. I. Buch: Mathetische Farbenlehre. 129 S. m. 33 Fig. im Text. Leipzig. Verlag Unesma 1918. Geh. M. 5.—, geb. M. 6,60.

W. Ostwald, Die Farbenfibel. Zweite bis dritte, verbesserte Aufl. 46 S. mit 8 Zeichnungen und 200 Farben. Leipzig, Verlag Unesma 1917. Geb. M. 12.—

W. Ostwald, Goethe, Schopenhauer und die Farbenlehre. 145 S. Leipzig. Verlag Unesma. 1918. Geh. M. 5.—, geb. M. 6,60.

Seit Jahren beschäftigt sich Wilhelm Ostwald mit den Problemen der Farbenlehre, durch seine wissenschaftlichen, künstlerischen und philosophischen Begabungen und Neigungen wie kaum ein zweiter geeignet, ein Gebiet von so umfassender Bedeutung umfassend zu bearbeiten. Die große Farbenschau der Kölner Werkbund-Ausstellung von 1914 setzte diesen Arbeiten ein abschließendes Ziel, indem sie die Notwendigkeit einer methodischen Bearbeitung der Farbenlehre klar vor Augen führte. Ostwald wurde von den Führern der Werkbund-Bewegung mit der Leitung dieses Unternehmens betraut. Die ersten Ergebnisse dieser Arbeit sind nun in den oben angeführten vier verschiedenen Veröffentlichungen niedergelegt. Die grundlegenden Gedanken seiner Auffassung der Farbenlehre hat Ostwald selber bereits in dieser Zeitschrift dargestellt in einem Aufsatze: „Neue Forschungen zur Farbenlehre", der 1916 im 17. Bande S. 322 und 352 abgedruckt ist. Ich brauche daher den Inhalt seiner Lehre an dieser Stelle nicht noch einmal auseinander zu setzen. Mein Bericht kann sich darauf beschränken, die verschiedenen Veröffentlichungen nach der Art ihrer Darstellung des Stoffes zu charakterisieren und diejenigen Punkte der Ostwaldschen Auffassung hervorzuheben und näher zu besprechen, die mir nicht ganz zweifelsfrei zu sein scheinen.

Von den vier Veröffentlichungen verdient die an erster Stelle genannte hier die eingehendste Würdigung; denn sie enthält das wissenschaftliche, gedankliche und experimentelle Material, auf dem sich die Ostwaldsche Lehre aufbaut. Von den fünf Stücken dieser „Beiträge" enthält das erste allgemeine Vorbemerkungen, das zweite die begriffliche Behandlung der Farbenlehre, von Ostwald als „Mathetik" der Farbenlehre bezeichnet; sie ist später ausführlich in dem an zweiter Stelle genannten Buche dargestellt. Die drei weiteren Stücke enthalten ein umfassendes, ohne Frage sehr beachtenswertes experimentelles Material, das nicht bloß die wissenschaftlichen Beweise für die von Ostwald vertretenen Anschauungen beibringen, sondern zugleich auch die technische Grundlage bilden soll für die Aufstellung einer genau definierten und reproduzierbaren Farbenskala und ihre vorbildliche Verwirklichung in einem Farbenatlas. Dieser Atlas soll eine Sammlung von ungefähr 2500 Farben sein, die über das ganze Gebiet der möglichen Farben gleichmäßig verteilt und nach der von Ostwald aufgestellten Systematik genau ausgemessen und bezeichnet sind. Leider ist mir ein Exemplar dieses Farbenatlas, der allerdings sehr teuer ist (250 M.[1])) zur Besprechung nicht zugegangen, so daß ich nicht in der Lage bin, über diese praktische Anwendung der Ostwaldschen Lehre zu berichten und zu urteilen. Nur die weiter unten zu besprechende Farbenfibel bietet mit ihren Farbenproben dazu eine beschränkte Gelegenheit.

Die experimentellen Untersuchungen Ostwalds beziehen sich nicht auf farbige Lichter, sondern ausschließlich auf Körperfarben, die er in Form von Farbaufstrichen auf Papier herstellt. Das dritte Stück der „Beiträge" behandelt die Photometrie der unbunten Farben. Ostwald beschreibt ein einfaches Photometer, mit dem er vergleichende Messungen über weiße und schwarze Pigmente und graue Mischungen von beiden ausführt. Als weißestes Pigment findet er gefälltes Bariumsulfat. Er nimmt es als Normalweiß und setzt seine Remission gleich 1000 in der Annahme, daß es sich von dem idealen Weiß, das alles auffallende Licht ohne Schwächung zurückwirft, nicht wesentlich unterscheidet. Absolute Messungen der Remissionsfähigkeit hat Ostwald allerdings nicht ausführen können. Das absolute Schwarz ist in bekannter Weise durch die Öffnung eines innen geschwärzten Hohlraumes leicht zu verwirklichen. Im Vergleich hiermit zeigt Pariser Schwarz als eines der schwärzesten Pigmente eine Remission von 2 Proz. Zwischen diesen beiden Grenzen hat dann Ostwald durch Mischen der beiden Pigmente in Verhältnissen, die dem Fechnerschen Gesetz entsprechend gewählt wurden, eine 24stufige Grauskala hergestellt, deren Stufen dem Auge als wesentlich gleichwertig erscheinen sollen. Sie kann

1) Jetzt Ausgabe A in 13 Kästen 800 M., Ausgabe B auf 103 Tafeln 1000 M. (Zusatz, Juli 1919.)

unmittelbar als Photometer zur Bestimmung der Helligkeit anderer Aufstriche benutzt werden, und zwar nicht bloß für farblose Aufstriche, sondern auch für farbige. Es ist ein genialer Einfall, diese Grauskala in Form einer richtigen Leiter zu gestalten, die, über die zu prüfende farbige Fläche gelegt, mit Leichtigkeit erkennen läßt, in welchem Teil der Leiter die Sprossen heller, in welchem sie dunkler erscheinen, als der zwischen ihnen sichtbare farbige Grund.

Das vierte Stück der „Beiträge" behandelt die gesättigten Farben. Das Wesentliche seines Inhalts findet sich in dem erwähnten Aufsatze Ostwalds in dieser Zeitschrift wiedergegeben. Doch möchte ich einige Bemerkungen über den Versuch Ostwalds, eine neue Definition des Begriffs der gesättigten Farben zu geben, nicht unterdrücken. Da es sich um Körperfarben, Farbaufstriche, handelt, so kann man, wie Ostwald ganz richtig ausführt, auf keinen Fall den Grund für die Sättigungsempfindung in der Homogenität der Farbe erblicken; denn ein homogener Teil des weißen Lichtes bildet einen so geringen Bruchteil des ganzen Lichtes, daß ein Körper, der nur diesen Bruchteil remittiert, fast schwarz erscheinen müßte. Alle farbigen Pigmente remittieren ja in der Tat breite Spektralbezirke, die gelben Farbstoffe zum Beispiel, auch diejenigen von augenscheinlich großer Sättigung, das ganze Farbenhalb vom äußersten Rot bis zu seiner blaugrünen Ergänzungsfarbe. Ostwald erweitert diese Erfahrung am Gelb zu einer allgemeinen Definition der gesättigten Farben, indem er behauptet, daß zum Zustandekommen einer gesättigten Farbe das Zusammenwirken des ganzen zwischen zwei Ergänzungsfarben liegenden Gebietes von Wellenlängen notwendig und zureichend sei. Ich muß gestehen, daß mir diese Definition sehr merkwürdig erscheint. Zunächst muß man sich klar machen, welcher Art die so definierten gesättigten Farben sind, indem man sich an die Ergebnisse der Mischung von Spektralfarben erinnert, wie sie A. König und C. Dieterici erhalten haben. Im Gebiet von Rot, Orange, Gelb geben Gemische zweier Spektralfarben Mischfarben, die wieder fast reine oder gesättigte Farben sind; die Mischung von Farben aus dem mittleren Teil des Spektrums dagegen, Gelb, Grün, Blau, gibt Mischfarben, die zum Teil weit im Innern des Farbengebietes liegen, d. h. stark weißlich sind. In guter Übereinstimmung hiermit stehen auch Ostwalds eigene Messungen, wenn er findet, daß seine rot-gelben Pigmente eine hohe Reinheit, seine grünen und blauen Pigmente dagegen immer nur eine mäßige Reinheit, nicht höher als 60 Proz., besitzen. Will man nun die Sättigung dieser Farben mit der Breite ihres Remissionsgebietes in Beziehung bringen, so würde allerdings die Ausdehnung des Remissionsgebietes auf ein vollständiges Farbenhalb — wenigstens für den idealen Fall — die einzig mögliche Lösung einer derartigen Definition sein; denn jede andere Abgrenzung des Remissionsgebietes würde ja rein willkürlich sein. Aber diese Beziehung zum Remissionsgebiete scheint mir doch nicht das Wesen der Sättigung zu treffen. Jede Farbe ist durch ihren Farbenton, ihre Reinheit und ihren Graugehalt bestimmt. Die Sättigungsempfindung für einen bestimmten Farbton muß dementsprechend auch durch eine bestimmte Beziehung dieser Größen zueinander gegeben sein. Man könnte vielleicht versuchen, auf Grund des Fechnerschen Gesetzes unter Berücksichtigung des Helligkeitswertes der Farbtöne eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für die Bedingungen der Sättigungsempfindung herzuleiten. Die praktische Herstellung dieser Bedingungen wird ja bei Farbaufstrichen allerdings immer nur durch das Zusammenwirken breiterer Farbengebiete zu erreichen sein. Daß das aber ein vollständiges Farbenhalb sein müsse, erscheint mir vielleicht möglich, aber jedenfalls nicht notwendig, und insofern halte ich die Ostwaldsche Definition für eine unbewiesene Verallgemeinerung, die mit dem Wesen der Sättigung überhaupt nichts zu tun hat, sondern höchstens mit den äußerlichen Bedingungen ihrer Herbeiführung.

Das fünfte Stück der „Beiträge" endlich ist betitelt: „Reinheit und Grau" und enthält ein außerordentlich umfangreiches experimentelles Material über die in der Praxis ausschließlich vorkommenden Farben, die „bezogenen Farben", wie Ostwald sie nennt. Der springende Punkt der Ostwaldschen Farbenlehre, der sie grundlegend von den älteren Behandlungen des Gegenstandes unterscheidet, ist ja die Ausschaltung der Intensität oder Helligkeit als eines der drei die Farbe bestimmenden Faktoren und ihre Ersetzung durch das Schwarz, sei es, daß dieses als Pigment der Farbe zugesetzt ist oder durch Kontrastwirkung in die Farbenempfindung hineinkommt, wie es bei dem von Ostwald erwähnten (diese Ztschr. **17**, 324, 1916) Experimente von Hering der Fall ist — einem Versuche, den übrigens Helmholtz schon in ganz ähnlicher Form in seiner physiologischen Optik beschrieben hat (1. Auflage, S. 281). Bei Ostwald sind also Farbton, Reinheit und Grau, oder Farbton, Weißgehalt und Schwarzgehalt die drei Bestimmungsstücke einer gegebenen Farbe. Das fünfte Stück der „Beiträge" enthält nun genaue Mitteilungen über die Auswahl der chemischen Farbstoffe, die Ostwald für die Herstellung seiner Pigmente benutzt hat, und ausführliche Rezepte für die Anfertigung der reinen Farbaufstriche und der Mischungen, mit denen sich Ostwald schließlich einen 100teiligen Farbenkreis zusammengestellt hat. Und dann folgt die absolute Reinheitsmessung dieser Farben durch die Bestimmung ihres Weiß- und Schwarzgehaltes auf dem einfachen und anschaulichen Wege der Photometrierung mit Hilfe der Grauleiter im Spektrum an den beiden Stellen, an denen die Farbe am meisten und am wenigsten Licht zurückwirft. Diese Grundlagen der Ostwaldschen Chromometrie finde ich in ihrer Einfachheit außerordentlich einleuchtend. Nicht das gleiche möchte ich von der Ersetzung der spektralen Untersuchung durch die Untersuchung mittels Farbfilter sagen. Dies Verfahren ist schon von anderer Seite (E. König, Ztschr. f. angew. Chem., 30. Jahrg., Nr. 7, S. 54) beanstandet worden. Aber es dürfte eine Frage der praktischen Erfahrung sein, wie weit die Ergebnisse dieses Verfahrens bei richtiger Wahl der Filter mit denen der spektralen Untersuchung übereinstimmen, und da mir der Verf. vorwerfen könnte, daß es mir an dieser Erfahrung fehlt, will ich mein Bedenken nur mit Vorbehalt aussprechen. Sehr interessant sind schließlich die Messungen, die Ostwald an seinem Farbenkreise über die Reinheit der einzelnen Farben und über die Neutralisationsverhältnisse und die Reinheitsverhältnisse der Ergänzungsfarben angestellt hat. Doch kann auch hierüber wieder auf den Ostwaldschen Aufsatz in dieser Zeitschrift verwiesen werden.

Das an zweiter Stelle genannte Buch ist der erste Teil eines auf fünf Teile berechneten Werkes, das die gesamte Farbenlehre umfassen soll. Die vier ersten Bände sind für die vorbereitenden Teile, nämlich die mathetische, physikalische, chemische und physiologische Farbenlehre bestimmt, während der letzte den Lehrinhalt der eigentlichen oder psychologischen Farbenlehre bringen soll. Erschienen ist bis jetzt nur der erste Teil, die mathetische Farbenlehre. Sie behandelt in 10 Kapiteln die Stellung der Farbenlehre im Gebäude der Wissenschaften, ihre Einteilung, die Ordnung der Farben, ihre Darstellung im farbgleichen Dreieck,

im Farbenkreis und im vollständigen Farbenkörper, die Arten und Gesetze der Farbenmischung, die Frage der Grundfarben, und gibt zum Schluß eine kurze Geschichte der mathetischen Farbenlehre. Die Darstellung enthält sachlich nichts prinzipiell Neues, sondern behandelt die Ergebnisse der Ostwaldschen Studien vom Standpunkte der Mathetik oder Ordnungswissenschaft, ist aber durchsetzt von einer Fülle allgemeiner Bemerkungen, besonders über die Ordnungswissenschaft und ihre Mittel, alle in der bekannten Eigenart der Ostwaldschen Denk- und Schreibweise vorgetragen, die auch Selbstverständlichkeiten gelegentlich mit dem Schein eines tiefen und funkelnagelneuen Gedankens zu umkleiden versteht.

Eine glückliche Ergänzung zu diesen „farblosen" Darstellungen der Farbenlehre bildet die zu dritt genannte kleine Farbenfibel, die den wesentlichen Inhalt der Ostwaldschen Farbenlehre in knappen, klaren Sätzen darstellt und mit 176 Farbenproben erläutert. Diese Farbenproben sind durch Handarbeit hergestellt und in die Exemplare der Fibel eingeklebt, was den hohen Preis des Büchleins (12 Mark) erklärlich macht. Die Auswahl der Farben des Farbenkreises ist von E. König beanstandet worden. Auch ich muß gestehen, daß nach meiner Empfindung in dem 24stufigen Farbenkreise ein reines Rot ebenso fehlt wie ein reines Grün, und daß die blauen Farben eigentümlich stumpf und dunkel sind. Doch ist es schwer darüber zu rechten, wenn man nicht die vollständige Auswahl aller möglichen Farben vor sich hat und über die Erfahrungen verfügt, die der Verf. auf diesem Gebiete in so reichem Maße besitzt. An die Darstellung des Farbensystems schließt die Farbenfibel noch ein kurzes Kapitel über einen Gegenstand an, der in den anderen Veröffentlichungen von Ostwald überhaupt noch nicht gestreift worden ist, über zusammengehörige Farben, Zwei-, Drei-, Vierklänge und unvollständige Klänge, die ersten Anfänge einer Lehre der Farbenharmonie. Für die Beurteilung der dabei vorgeführten Proben von passenden Farbenzusammenstellungen genügt es aber meiner Ansicht nach nicht, die als harmonisch behaupteten Zusammenstellungen dem Auge darzubieten, sondern es ist durchaus erforderlich, zugleich zu zeigen, in derselben Weise, daß Zusammenstellungen anderer Art unharmonisch wirken. Eine Ergänzung der Beispiele durch Gegenbeispiele würde das kleine Kapitel entschieden lehrreicher und erfolgreicher gestalten.

Schließlich noch einige Worte über die für die praktische Anwendung des Ostwaldschen Farbensystems grundlegende Frage nach der Sicherheit und Reproduzierbarkeit der Ostwaldschen Farbenbestimmung. Man wird, glaube ich, annehmen können, daß das weißeste Weiß und das schwärzeste Schwarz sich immer in gleicher Güte werden herstellen lassen. Damit ist die ganze Grauskala sicher festgelegt; man braucht sich dabei gar nicht darauf zu verlassen, daß die Mischung der beiden Pigmente nach genauer Vorschrift das Innehalten einer bestimmten Graunummer gewährleistet; denn für jeden Grauton, den man irgendwie herstellt, läßt sich ja seine Stelle in der Grauleiter jederzeit photometrisch feststellen. Ist aber die Grauleiter genau definiert, so ist es auch der Schwarz- und Weißgehalt jeder Farbe nach der Ostwaldschen Definition und auf Grund der vorgeschlagenen spektralen Meßmethode. Schwieriger dagegen scheint es mir mit der absoluten Sicherheit und Reproduzierbarkeit des Farbentones zu liegen. Daß hier die genauen Rezepte für die Auswahl und Herstellung der reinen Farben und ihrer Mischungen ausreichen, um aus verschiedenem Ausgangsmaterial bei wiederholten Prozessen immer genau den gleichen Farbenton zu erhalten, ist mir bei der außerordentlichen Empfindlichkeit des Auges für Farbennuancen fraglich. Andererseits aber hängt die Bestimmung des Farbentones mit Hilfe der Ergänzungsfarbe ganz von der unbedingten Unveränderlichkeit der gegebenen Musterfarben ab. Nun hat Ostwald die Farben seines hundertteiligen Farbenkreises allerdings auch durch Vergleich mit den Spektralfarben in Wellenlängen festgelegt, und man könnte daran denken, jeden Farbenton durch Vergleich mit der ihm zugeschriebenen Spektralfarbe auf seine Richtigkeit nachzuprüfen. Aber erstens versagt diese Methode bei den Purpurtönen, die im Spektrum nicht vertreten sind, und zweitens dürften sich nach meiner Ansicht bei diesen Vergleichen die subjektiven Eigentümlichkeiten des Farbensehens entschieden störend bemerkbar machen, da die gebrochenen Farbentöne doch am Ende von verschiedenen Augen etwas verschieden gesehen und nicht mit der gleichen Stelle im Spektrum identifiziert werden. In diesem Punkte scheint mir also eine Schwierigkeit des Systems vorzuliegen, und ich übersehe nicht, ob sie zu beseitigen sein wird.

Ein Nebenerzeugnis dieser Ostwaldschen Arbeiten ist das an vierter Stelle genannte Buch, ein Abschnitt aus der Geschichte der Farbenlehre. Die Auseinandersetzung mit Goethe gehört für Ostwald notwendig in den Gedankenkreis seiner Studien hinein. Denn die Größe der Absichten, die Goethe mit seiner Farbenlehre dereinst verfolgte, hat Ostwald offenbar und ganz vorbildlich für sein Unternehmen übernommen und hofft und wünscht sie auf der sicheren Grundlage der modernen Forschungsergebnisse mit besserem Gelingen zu verwirklichen, als es Goethe beschieden gewesen ist. Aber auch für die Allgemeinheit des literarisch interessierten Publikums möchte eine abermalige Auseinandersetzung mit Goethe von naturwissenschaftlicher Seite aus insofern nützlich und sogar notwendig erscheinen, als wir zurzeit das merkwürdige und betrübende Schauspiel erleben, daß eine kleine Gemeinde von Leuten, die offenbar keine Ahnung von Physik haben, sich auf die Goethesche Farbenlehre eingeschworen hat und mit dem Feldgeschrei „Hie Goethe" Sturm gegen die Physik laufen will. Ich habe darauf schon hingewiesen bei Gelegenheit der Besprechung des Aufsatzes, den A. Sommerfeld in der Deutschen Revue hat erscheinen lassen (diese Ztschr. **19**, 151, 1918). Aber freilich — Sommerfeld hat diese neumodische Krankheit mit seinem Aufsatze nicht geheilt, und auch Ostwalds Buch — darüber braucht man sich keiner Täuschung hinzugeben — wird sie nicht heilen. Bringt doch dieselbe Deutsche Revue, die Sommerfelds erfreulichen Aufsatz veröffentlichte, im Augustheft dieses Jahres einen Aufsatz von Dr. E. Barthel, der Goethes Farbenlehre als das Werk der Zukunft preist und Ostwalds Buch wegen seines ablehnenden Standpunktes kurzer Hand beiseite schiebt. Es ist unverständlich, daß eine angesehene Zeitschrift so kritiklos wissenschaftlich begründetem Urteil und laienhaftem Unverstand nebeneinander ihre Spalten öffnet. Ostwalds Buch aber wollen wir gleichwohl allen empfehlen, die sich über Goethes Farbenlehre, ihre Bedeutung und die Gründe ihres Mißerfolges unterrichten wollen. Ostwald gibt eine gründliche Darstellung des Inhalts der Farbenlehre und ihrer Entstehung, indem er die Konfession aus dem historischen Teil und wesentliche Stücke aus dem didaktischen Teil der Farbenlehre abdruckt, eingehend erläutert und die Mißverständnisse klar darlegt, die Goethe zu seiner falschen Stellungnahme gegen Newton und die physikalische Farbenlehre geführt haben. Und an diese Darstellung der Goetheschen Lehre schließt Ostwald in gleich ausführlicher

Art der Behandlung eine Darstellung der Schopenhauerschen Lehre an; er setzt in klarer Weise die Umgestaltung auseinander, die Schopenhauer den Goetheschen Ideen zuteil werden ließ, und zieht damit die Linie, die von Goethe über Schopenhauer zur modernen Heringschen Farbentheorie führt. Aber er zeigt auch, wie auch bei Schopenhauer die richtigen Anschauungen von der psychologischen Natur der Farbenwahrnehmung durch seine falsche Stellungnahme zu Newton in ihrer Wirksamkeit unterbunden worden sind. Besonders interessant ist die Darlegung des Verhältnisses von Goethe und Schopenhauer und die Wiedergabe ihres Briefwechsels, der in der Entwicklung dieses Verhältnisses die Eigenart beider Persönlichkeiten gar drastisch vor Augen führt. Daß in der Behandlung Goethes auch einige scharfe Hiebe gegen Goethes Klassizismus nicht fehlen, ist bei Ostwald selbstverständlich, soll aber für den Leser dieses Berichtes nicht unerwähnt bleiben.

W. König.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1919.

Technische Hochschule Dresden.

Hallwachs: Experimentalphysik II: Magnetismus, Elektrizität, 5; Physikalisches Praktikum I, 6 oder 3, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, für Fortgeschrittene, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Toepler**: Theoretische Physik I: Mechanik, 3; Optik (Fortsetzung), 2. — **Görges**: Allgemeine Elektrotechnik I, 3, II, 2; Theorie des Wechselstromes I, 2; Starkstromanlagen, mit Übungen, 2; Elektrotechnisches Praktikum I, 4; Elektrotechnische Übungen für Geübtere I, 8; Selbständige Arbeiten im Elektrotechnischen Institut, 20. — **Barkhausen**: Elektrische Meßkunde, 2; Telegraphie und Telephonie: Wissenschaftliche Grundlagen, 2; Praktikum für Schwachstromtechnik, 3 und 6; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Schwachstromtechnik, 20. — **Möllering**: Telegraphie und Telephonie, 3. — **Heubach**: Elektromaschinenbau I, 2, III, 12; Elektrotechnische Konstruktionsübungen, 8. —

F. Foerster: Experimentalchemie, 6; Anorganisch-chemisches Praktikum: Qualitative Analyse, 12, Quantitative Analyse, technische Titriermethoden, Gasanalyse, tägl. außer Sonnabend. — **Scholl**: Chemie der Benzolderivate, 3; Organisch-chemisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend. — **König**: Chemie und Technologie der aromatischen Verbindungen II: Organische Farbstoffe, 4; Praktikum für Farbenchemie, 12; Praktikum für Farbenchemie bzw. Färbereitechnik, tägl. außer Sonnabend, für größere Arbeiten, ganztägig. — **Erich Müller**: Physikalische Chemie I, 3; Praktikum für Elektrochemie, 12, für größere Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrochemie und physikalischen Chemie, ganztägig. — **Lottermoser**: Experimentalchemie der Kolloide, 1. — **Steinkopf**: Organisch-technische Chemie I, 2. — **Dietz**: Die chemische Technologie der Mörtel und Zemente, 1; Die chemische Technologie des Glases, 1. —

Krause: Höhere Mathematik I, 5, Übungen, 2; Einleitung in die Theorie der Differentialgleichungen, 3; Mathematisches Seminar, 1 *g*; Seminaristische Übungen für Physiker, 1. — **Helm**: Höhere Mathematik III, 3, Seminaristische Übungen (mit Naetsch), 14tägig, 2; Theorie der Vektorfelder und des Potentials, 4. — **Ludwig**: Darstellende Geometrie I, 3, Übungen, 4, II, 2, Übungen, 4; Synthetische Geometrie 3, Übungen, 2 *g*; Seminaristische Übungen und höhere Geometrie, 1 *g*. — **Böhmer**: Versicherungsmathematik, 3, Übungen, 3; Analytische Geometrie der Kegelschnitte, 2; Sphärische Trigonometrie, 2. — **Naetsch**: Höhere Mathematik II, 4, Übungen, 2; Ausgewählte Kapitel aus der Flächentheorie, 1. — **Pattenhausen**: Methode der kleinsten Quadrate, 2, Übungen, 1; Höhere Geodäsie, 2, Übungen, 1; Astronomisch-geographische Ortsbestimmungen, 2, Übungen, 1; Vorübungen zu Planzeichnen, 2; Planzeichnen II, 2 und 4; Skizzieren geodätischer Instrumente, 2; Triangulierungsübungen, 4; Geodätisches Praktikum I, 4, II, 4, für Architekten, 4; Größere Geländeaufnahmen, 2 Wochen. — **Grübler**: Technische Mechanik II: Statik einschließlich graphischer Statik, 4, Übungen, 1. —

Tagesereignisse.

Am Freitag, den 6. Juni 1919, fand im Hörsaal des Physikalischen Institutes der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg die Gründungsversammlung der „Deutschen Gesellschaft für angewandte Physik" unter Anwesenheit zahlreicher Teilnehmer aus Technik und Industrie von den physikalisch-technischen Instituten sowie der Technischen Hochschule und Universität statt. Die hohe Mitgliederzahl bekundet das Interesse weitester Kreise an dieser Neugründung, die in erster Reihe die Förderung der deutschen Technik und Lösung verschiedener dringlicher Aufgaben, wie Gründung einer neuen Zeitschrift, eines Referatblattes, Förderung des physikalischen Unterrichtes an den Hochschulen usw., bezweckt.

Der erste Vorsitzende, Herr Dr. Gehlhoff, Berlin-Friedenau, Ortrudstr. 3, erteilt Auskunft und nimmt Beitrittsanmeldungen entgegen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Marburg Dr. Karl Stuchtey für Physik, an der Technischen Hochschule Karlsruhe Professor Dr. Karl Kreutz (bisher in Straßburg) für Chemie.

Ernannt: Dr. A. H. W. Aten zum a. o. Professor für Elektrochemie und Privatdozent Dr. P. J. Wibaut zum Lektor für propädeutische organische Chemie an der Universität Amsterdam, Dr. A. J. Allmand zum Dozenten für Chemie am Kings College der Universität London.

Vom Lehramt zurück: Der Privatdozent für Chemie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Conway Freiherr v. Girsewald.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden Geheimer Rat Dr. Martin Krause (zum 1. April 1920).

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Berlin Wirkl. Geheimer Rat Dr. Emil Fischer.

Angebote.

Assistent

für das phys.-elektrotechnische Institut der Universität Köln gesucht. Übliche Universitätsbedingungen. Schriftl. Meldungen an das Institut erbeten.

Gesuche.

Physiker

(promoviert) **sucht Assistentenstelle,** möglichst an einem Universitätsinstitut. Angebote unter **S. H. 547** an den Verlag der Physikal. Zeitschr. (S. Hirzel) in Leipzig, Königstr. 2 erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Professor Dr. Peter Debye in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.